



**FÁBIO HENRIQUE DE SOUZA FARIA**

**SORÇÃO E MOBILIDADE DA TRIFLURALINA  
EM DOIS SOLOS DO NORTE DE MINAS  
GERAIS**

**LAVRAS - MG**

**2011**

**FÁBIO HENRIQUE DE SOUZA FARIA**

**SORÇÃO E MOBILIDADE DA TRIFLURALINA EM DOIS SOLOS DO  
NORTE DE MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Doutorado em Engenharia Agrícola, área de concentração em Engenharia de Água e Solo, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Luiz Antônio Lima

**LAVRAS - MG**

**2011**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca da UFLA**

Faria, Fábio Henrique de Souza.

Sorção e mobilidade da trifluralina em dois solos do Norte de Minas Gerais / Fábio Henrique de Souza Faria. – Lavras : UFLA, 2011.

174 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Luiz Antônio Lima.

Bibliografia.

1. Intrusão radicular. 2. Resíduos de pesticidas. 3. Lixiviação. 4. Contaminação. 5. Gotejo enterrado. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 627.52

**FÁBIO HENRIQUE DE SOUZA FARIA**

**SORÇÃO E MOBILIDADE DA TRIFLURALINA EM DOIS SOLOS DO  
NORTE DE MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Doutorado em Engenharia Agrícola, área de concentração em Engenharia de Água e Solo, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 23 de fevereiro de 2011.

Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira	UFLA
Dr. Jarbas Honório de Miranda	USP
Dr. Alberto Colombo	UFLA
Dra. Fátima Conceição Rezende	UFLA

Dr. Luiz Antônio Lima  
Orientador

**LAVRAS - MG**  
**2011**

## A Deus

Ao meu pai Fábio Dias Faria (in memorian), ex-aluno da ESAL (1948), por sua dedicação profissional à conservação dos solos, pelo exemplo de pai, pela firmeza de caráter e por ter-nos ensinado a alegria de viver.

À minha mãe Celina de Souza Faria, pelo carinho, amor e dedicação, pelos ensinamentos de vida, honestidade e justiça, e pela abdicação à própria vida para criação dos filhos.

Aos meus irmãos Paulo César (in memorian), Nandy e Rô, pela crença que laços sanguíneos e o amor familiar são fortes e devam prevalecer sobre tudo

## **DEDICO**

Ao Alex, filho exemplar e de personalidade inabalável, por seu amor incondicional, alegria, compreensão, confiança, fé, resignação e companheirismo, motivo de minha força e coragem para continuar

## **OFEREÇO**

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Engenharia (DEG), e à UNIMONTES pela oportunidade e apoio que tornaram possível a conclusão do curso de doutorado.

À FAPEMIG pela concessão da bolsa de estudos.

Ao orientador, professor Dr. Luiz Antônio Lima, pelos conhecimentos transmitidos, pela amizade, paciência, confiança, compreensão e respeito.

Ao Departamento de Engenharia Agrícola e professores, em especial à Dra. Fátima Rezende, pela confiança, solicitude e transmissão de conhecimentos.

Aos professores Dr. Luiz Fernando Coutinho, Dr. Alberto Colombo, Dra. Fátima Rezende, Dr. Manoel Faria, Dr. Jarbas Miranda, Dr. João José Granate, Dr. Geraldo de Oliveira, Dr. Luiz Antônio de Bastos e Dr. René Rigitano, pela participação nas bancas de defesa de projeto, qualificação e defesa de tese

Ao prof. Dr. José Maria de Lima e professores do Departamento de Solos, pela cessão do Laboratório de Resíduos para as análises.

Ao Dr. Renato Fráguas, pela amizade, confiança, cooperação e contribuição nas análises de resíduos.

Aos colegas dos cursos de pós-graduação Juliana Lourençoni, Eduardo Vieira, Marcelo Furtini, Ednaldo Liberato, Sérgio Walfredo, Luciano Geisenhoff, Lessandro Coll, Marcelo Viola, Eduardo Oliveira, Carolina Bilibio, Samuel Beskow, Marcos Mendes, Vitória Souza, Kleber Ribeiro e, em especial, Kátia Daniela, Daniel Brasil, Alisson Lucrécio e Moisés Santiago, pelo espírito de equipe e parceria, útil para nossas vidas.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Juliana, Daniela, Greice, Sandra, Nenen e, em especial, José Luiz, que colaboraram para meus estudos, trabalhos de campo e pela convivência harmoniosa.

À Tida pelo apoio, educação e dedicação ilimitada ao Alex.

Aos amigos de Lavras Enalto, Doca, Eurico (in memorian), Eurico, Valéria, Carmem, Marli, Natália, Mônia, Flaviany, Gabriel, D. Nilza e, em especial, à Guta e Rô pela amizade, paciência, compreensão e companheirismo.

Aos amigos e colegas de Janaúba Silvânio, Mauro, Clarice e Carlos Corsato, Virgílio(s), Eleusa, Regina, Adélica, Victor, Marlon e Sílvia, Vicente e Luciana, Edson e Gisele, Gevaldo, José Augusto, Marcos Kondo, Rodnei, Sidnei, Iran, David e Andréia, Antônia, Dulce, Marcos Ribeiro, Jorge Pfeiffer, Marcelo Meirelles e Helen, Carlão e todos os demais professores e colegas da UNIMONTES.

À minha secretária Neide e meus funcionários da fazenda em Janaúba pela fidelidade, consideração, apoio, presteza e colaboração na minha ausência.

## **BIOGRAFIA**

Fábio Henrique de Souza Faria nasceu em Guaratinguetá-SP e cursou o ensino primário na Escola Estadual Dr. Flamínio Lessa em SP e Dr. Firmino Costa em Lavras, concluindo o ginásio e científico na Escola Estadual Dr. João Batista Hermeto em 1979.

Em 1980 ingressou na ESAL e em 1984 formou-se Engenheiro Agrônomo. Aperfeiçoou-se em Fertilidade de Solos na Epamig/CRSM como bolsista pelo PIEP em 1985. Especializou-se em Engenharia de Irrigação pela UFV em 1987. Cursou pós-graduação em nível de Mestrado em Irrigação e Drenagem na UFC de 1988 a 1990.

Trabalhou nas empresas Plantar Reflorestamentos (Curvelo), Empaer-MT (Rondonópolis) e Epamig (Janaúba) até 1996. Foi projetista do BNB, consultor da Bayer, Fadenor e Senar-MG em Janaúba, e é produtor rural-fruticultor em Janaúba desde 1996. Em 1998 ingressou como professor na Universidade Estadual de Montes Claros-UNIMONTES, no curso de Agronomia-Campus de Janaúba, onde leciona as disciplinas de Irrigação e Drenagem.

Em agosto de 2006 iniciou o curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, área de concentração em Engenharia de Água e Solos do Departamento de Engenharia Agrícola-DEG da Universidade Federal de Lavras-UFLA, concluindo-o em fevereiro de 2011.



## RESUMO

São escassas as pesquisas sobre a sorção e mobilidade do herbicida trifluralina (TFN) e aplicação em gotejamento subsuperficial (GSS) para prevenção à intrusão radicular, em especial para a cultura da cana-de-açúcar. A molécula da trifluralina é conhecida por ter alta sorção em matéria orgânica e argila e baixa mobilidade no solo, o que conferem a ela ótima adequação a aplicação para prevenção radicular em GSS. A mobilidade do herbicida TFN é desconhecida em subsuperficialidade de solos tropicais, onde baixos teores de matéria orgânica e regime de chuvas torrenciais podem ocasionar comportamento diferenciado das aplicações em superfície, podendo percolar, lixiviar em profundidade e atingir aquíferos, provocando contaminação ambiental. O objetivo deste trabalho foi obter parâmetros  $n$ ,  $m$ ,  $\alpha$ ,  $\theta_r$  e  $\theta_s$ , de retenção de água e solução de TFN em dois solos representativos do Norte de Minas Gerais, através da elaboração de curvas de retenção de água do solo, do modelo proposto por Genuchten (1980); estudo da cinética de sorção e da sorção da solução de TFN em ensaios utilizando o método “batch” e determinação das isotermas de sorção para obtenção do parâmetro  $K_d$  e; estudo do deslocamento miscível da solução de TFN em colunas de solos deformadas, e elaboração de curvas de eluição para obtenção dos parâmetros hidrodispersivos de transporte  $D$  e  $R$  e de sorção  $K_d$ . Os parâmetros obtidos são passíveis de aplicação em equações de sorção e modelo de transporte e simulação da aplicação de TFN na prevenção à intrusão radicular no GSS, bem como previsão da sua lixiviação e contaminação ambiental. Utilizou-se para os ensaios solos das classes texturais arenosa e argilosa e empregaram-se concentrações de TFN que abrangessem uma possível faixa de dosagem ( 44,5 a 250 ppm) a ser empregada na prevenção à intrusão radicular do GSS. Elaborou-se curvas características de umidade dos solos saturando-se amostras com água deionizada e solução de trifluralina comercial 180 ppm (80 ppm i.a.) e empregando-se as tensões 2, 4, 6, 8, 10, 25, 50, 75, 100, 250 e 500 kPa. Obteve-se bons ajustes dos dados com o aplicativo SWRC-modelo de Genuchten. Os resultados obtidos permitiram concluir que os parâmetros da equação da curva para as duas classes texturais de solos se apresentaram semelhantes, diferindo-se individualmente sob baixas tensões -2 a 10 kPa, com superioridade nos solos com a solução TFN. Entre as classes texturais pôde-se observar a natural inferioridade de retenção de umidade de saturação e residual pelas amostras da classe textural arenosa. Realizaram-se testes de sorção e de cinética do herbicida trifluralina em solos (textura arenosa e argilosa), com 1 e 3.1% de M.O., e 1,72% e 5,34% de carbono orgânico (CO), respectivamente, com as relações solo:volume de solução (g:mL) 0.5:10 (I) e 2:45 (II). Empregou-se a metodologia “Batch” adotando-se as concentrações de TFN 10 ppm (I) nos tempos de 2, 4, 8, 16 e 24 h, e concentração de TFN 10 e

250 ppm (II) nos tempos 4, 8, 16, 24, 48 e 72 h. Nos três testes, de modo geral, a sorção ocorreu instantaneamente, atingindo um percentual superior a 92% antes de 4 h de agitação, com superioridade para a textura argilosa. Concluiu-se que a cinética de sorção da trifluralina ocorreu em um tempo inferior a 4h, mesmo na classe textural argilosa dos solos. Os valores de  $K_d$  encontrados nos testes de cinética da trifluralina foram discrepantes para as classes texturais de solos e variaram entre 350 e 900 mL g<sup>-1</sup> para 10 ppm I e II, e entre 2.000 e 15.000 mL g<sup>-1</sup> para 250 ppm II. Os testes de cinética I 10 ppm e a textura de solo argilosa apresentaram maiores valores de  $K_d$ , expressando maior sorção para menor massa adsorvente ou maior relação solo:volume de solução. As isotermas de sorção da trifluralina não apresentaram bons ajustes à equação de isoterma de Freundlich ( $1/n = 1,789$  e  $1,875$ ), mas confirmaram a molécula como altamente lipofílica com valores de  $K_d = 4390,2$  e  $K_f = 17,86$  para solos argilosos e  $K_d = 2806,6$  e  $K_f = 4,25$  para solos arenosos, com valores de  $R^2$ , em geral, superiores a 0,84. Estudou-se a mobilidade da trifluralina dos solos empregando-se a metodologia de deslocamento miscível em colunas de solos, em condições de fluxo e interação solo-solução, modo semelhante ao da aplicação do herbicida em subsuperfície. Elaborou-se curvas de eluição do composto para estimar os parâmetros D, R e  $K_d$ , através do tempo de residência do soluto na coluna. Utilizaram-se amostras de solos da classe textural arenosa com teores de argila e matéria orgânica de 18 e 1,0% e as da classe argilosa 40 e 3,1%, respectivamente. Deslocou-se solução de trifluralina 45 ppm em colunas de solos por 4,9 a 7,4 volumes porosos, e analisou-se o eluente coletado por cromatografia gasosa. As curvas de eluição indicaram que houve melhor ajuste dos dados à condição one site (sorção instantânea) do aplicativo Stanmod em comparação com two site. A trifluralina deslocada atingiu, em média, nos testes valores abaixo de 4% da concentração relativa para um volume poroso, o que a classifica como molécula altamente interativa. A menor sorção da trifluralina nos solos de textura arenosa em relação à argilosa, expressa por menores valores de  $K_d$ , pode ser atribuída aos teores diferenciados de material orgânico e argila e ao fluxo mais elevado durante o deslocamento miscível. Os parâmetros de transporte da TFN obtidos sinalizaram que seu movimento e disseminação no solo são retardados por forte adsorção à fase sólida. Isto se deve às suas propriedades físico-químicas, aos teores de matéria orgânica e argila dos solos, e à alta retenção e baixa condutividade hidráulica. Há indícios de que a adsorção da TFN possa finalizar apenas em uma fase lenta, quando sob baixas concentrações.

Palavras-chave: Intrusão radicular. Resíduos de pesticidas. Lixiviação. Contaminação. Gotejo enterrado.

## ABSTRACT

Sorption and mobility of trifluralin herbicide (TFN) and its application in sub-surface drip irrigation (SDI) to prevent root intrusion are not many, especially for sugarcane crop. TFN molecule is known as of high sorption on organic matter and clay fraction, as well as its low mobility, to classify it as highly adequate to prevent root intrusion in SDI. TFN's mobility in tropical soil profiles where low organic matter content is is not well known. Intensive rains, common in tropics might cause a different behavior of this herbicide with risks to reach groundwater and cause environmental contamination. This research investigated TFN retention in soil samples from north part of Minas Gerais state to obtain the parameters  $n$ ,  $m$ ,  $\alpha$ ,  $\theta_r$  and  $\theta_s$  of Genuchten's model; the sorption kinetics through batch experiments and isotherms to obtain adsorption coefficient –  $K_d$ ; and also miscible displacement breakthrough curves to obtain parameters such as  $D$  (Hydrodynamic dispersion coefficient) and  $R$  (retardation factor). These parameters can be used to model sorption and transport of TFN used to avoid root intrusion in SDI, as well as its potential to be leached and contaminate groundwater. Two soil types were used (sand and clay) for TFN concentrations ranging from 44.5 to 250 ppm, normally found in SDI systems. Soil water retention curves by using either water or TFN 180 ppm (80 ppm of active ingredient) were determined for tension values from 2 to 500 kPa. Good fitting to Genuchten's model was observed. It can be concluded that the model's parameters were similar except for low tension (-2 to -10 kPa), being TFN retained more than water. It was observed that saturated moisture or residual moisture values were smaller at sandy soils. This research also investigated kinetics of sorption of TFN on both soils, where organic matter was 1.0 and 3.1%, organic carbon 1.72 and 5.34%, respectively for soil:volume of solution rates (grams:milliliter) 0.5:10 (I) and 2.0:45 (II). The batch methodology was used for 10 ppm TFN concentrations for time values varying from 2 to 24 hours, and 10 and 250 ppm TFN (II) at time varying from 4 to 72 hours. At all three tests, sorption was instantaneous, with more than 92% of TFN sorbed in less than 4 hours, being even larger for clay soil samples. The  $K_d$  values at kinetics studies differ among soil textures, varying from 350 to 900 mL g<sup>-1</sup> for 10 ppm I and II, and from 2.000 to 15.000 mL g<sup>-1</sup> for 250 ppm II experiment. Kinetic tests I (10 ppm) and clay texture samples resulted in larger  $K_d$  values, being the amount sorbed for larger relation soil: volume of solution. The isotherms fitting were not very good for Freundlich type ( $1/n = 1,789$  and  $1,875$ ), but confirmed the high lipophilic character of TFN, with  $K_d$  values of 4390.2 and  $K_f$  of 17.86 for clay samples and  $K_d$  of 2806.6 and  $K_f$  of 4.25 for sandy samples, all with  $R^2$  larger than 0.84. Miscible displacement experiments were evaluated in soil columns. Breakthrough curves were used to estimate  $D$ ,  $R$  and  $K_d$  values.

Sandy samples presented clay fraction and organic matter of 18 and 1.0 %, respectively. For clay samples these values were 40 and 3.1%. TFN 45 ppm solution was displaced through soil columns with volumes equivalent to 4.9 to 7.4 pore volumes. Effluent solutions were analyzed by gas chromatography. Breakthrough curves were best fitted by one site (instantaneous sorption) comparatively to two site model. The effluent relative concentration was less than 0.04 for one pore volume displaced, indicating high interaction with porous media. According to  $K_d$  values obtained, sorption was smaller at sandy samples compared to clay samples, what can be attributed to differences in organic matter and clay fractions. From transport parameters evaluated, it can be concluded that TFN was highly retained by the strong sorption to the solid phases. This can be attributed to physical and chemical properties of TFN, clay content and organic matter, as well as the lower hydraulic conductivity of clay soil samples.

Key words: Root intrusion. Pesticides residues. Leaching. Contamination. Sub-surface drip irrigation.

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

Tabela 1	Classificação dos solos quanto à capacidade de sorção dos compostos, com base no coeficiente de Freundlich (Kf).....	66
----------	--	----

### CAPÍTULO 2

Tabela 1	Características químicas das amostras dos solos. UFLA/DEG (2010).....	105
Tabela 2	Características físicas das amostras dos solos. UFLA/DEG (2010).....	105
Tabela 3	Parâmetros de ajuste das equações de retenção de umidade do solo de duas classes texturais do Norte de Minas Gerais, com e sem TFN, obtidos com aplicativo SWRC 3.0 (DOURADO NETO et al., 2001). UFLA/DEG. Lavras-MG, 2010.....	111

### CAPÍTULO 3

Tabela 1	Valores de concentração inicial (Co) em ppm da solução de TFN II - 10 e 250 ppm dos testes de cinética de sorção.....	129
Tabela 2	Valores de concentração inicial (Co) e testemunhas em ppm da solução de TFN nos testes de sorção.....	137
Tabela 3	Coefficientes de sorção linear (Kd) da trifluralina em concentrações diferenciadas para as classes texturais de solos argilosa e arenosa.....	142
Tabela 4	Ajuste de dados de sorção da TFN ao modelo de Freundlich e a equação linear para duas classes texturais de solos.....	142

### CAPÍTULO 4

Tabela 1	Características físico-hídricas dos solos das duas classes texturais utilizados nas colunas dos ensaios de lixiviação de solução de trifluralina (valores médios). DEG/UFLA, Lavras (MG), 2010.....	158
Tabela 2	Parâmetros hidrodispersivos dos solos para o deslocamento miscível em colunas da TFN obtidos no aplicativo Standmod para as duas classes texturais dos solos do Norte de Minas Gerais . DEG/UFLA, Lavras (MG), 2010.....	167

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

Figura 1	Fórmula molecular da TFN.....	30
Figura 2	Componentes da força capilaridade.....	40

### CAPÍTULO 2

Figura 1	Jaíba – Empresa Ibá, local de amostragem de solos.....	105
Figura 2	Funil de Placa Porosa. Laboratório de Solos-DCS/UFLA, Lavras (MG). 2010.....	107
Figura 3	Câmara de Pressão de Richards. Laboratório de Solos-DSC/UFLA.....	108

### CAPÍTULO 3

Figura 1	Cromatógrafo Gasoso HP6890. Laboratório de Resíduos do DCS/UFLA, Lavras (MG). 2010.....	124
----------	---	-----

### CAPÍTULO 4

Figura 1	Aparato teórico dos ensaios de deslocamento miscível. UFLA/DEG, Lavras-MG, 2010.....	154
Figura 2	Aparato teórico dos ensaios de deslocamento miscível. UFLA/DEG, Lavras-MG, 2010.....	155

## LISTA DE GRÁFICOS

### CAPÍTULO 1

Gráfico 1	Curva de retenção típica e principais componentes.....	43
Gráfico 2	Influência dos parâmetros matemáticos das equações de Fredlund e Xing (1994) e Genuchten (1980) na curva de retenção.....	45
Gráfico 3	Tipos de isotermas de adsorção.....	65
Gráfico 4	Curvas de eluição e tipos de transporte de solutos no solo.....	69
Gráfico 5	Curvas características do transporte de solutos no solo.....	70

### CAPÍTULO 2

Gráfico 1	Curva de retenção de umidade ajustada pelo SWRC para solo classe textural arenosa com e sem trifluralina. UFLA/DEG, Lavras (MG), 2010.....	110
Gráfico 2	Curva de retenção de umidade ajustada pelo SWRC para solo classe textural argilosa com e sem trifluralina. UFLA/DEG, Lavras (MG), 2010.....	111

### CAPÍTULO 3

Gráfico 1	Concentração de TFN em equilíbrio na cinética solução 10 ppm I.....	131
Gráfico 2	Valores de Kd do teste de cinética da solução TFN 10 ppm I (0,5 g e 10 mL) para classes texturais argilosa e arenosa.....	131
Gráfico 3	Concentração de TFN em equilíbrio na cinética da solução inicial de 10 ppm II (2 g em 45 mL) para classes texturais argilosa e arenosa.....	132
Gráfico 4	Valores de Kd do teste de cinética da solução TFN 10 ppm II (2 g e 45 mL) para classes texturais argilosa e arenosa.....	132
Gráfico 5	Concentração de TFN em equilíbrio na cinética da solução 250 ppm II (2 g em 45 mL) para classes texturais argilosa e arenosa de solos.....	133
Gráfico 6	Valores de Kd do teste de cinética da solução TFN 250 ppm II (2 g e 45 mL) para classes texturais argilosa e arenosa de solos.....	133

Gráfico 7	Isotermas de sorção de TFN de classe textural de solo argilosa do Norte de Minas a 25°C.....	139
Gráfico 8	Isotermas de sorção de TFN de classe textural de solo argilosa do Norte de Minas a 25°C.....	139
Gráfico 9	Isotermas de sorção de TFN de classe textural de solo arenosa do Norte de Minas a 25°C.....	140
Gráfico 10	Isotermas de sorção linear de TFN de classe textural de solo arenosa do Norte de Minas a 25°C (4 repetições).....	140
Gráfico 11	Isotermas de Freundlich de sorção da TFN de classe textural de solo argilosa do Norte de Minas, a 25°C.....	141
Gráfico 12	Isotermas de Freundlich de sorção da TFN da classe textural de solo arenosa do Norte de Minas, a 25°C.....	141
Gráfico 1	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G1) pelo Stanmod - one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	161
Gráfico 2	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G2) pelo Stanmod - one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	161
Gráfico 3	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G3) pelo Stanmod - one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	162
Gráfico 4	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R1) pelo Stanmod - one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	162
Gráfico 5	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R2) pelo Stanmod - one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	163
Gráfico 6	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R3) pelo Stanmod- one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	163
Gráfico 7	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G1) pelo Stanmod - two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	164
Gráfico 8	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G2) pelo Stanmod - two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	164



Gráfico 9	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G3) pelo Stanmod - two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	165
Gráfico 10	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R1) pelo Stanmod - two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	165
Gráfico 11	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R2) pelo Stanmod - two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	166
Gráfico 12	Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R3) pelo Stanmod - two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010.....	166

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$R$	fator de retardamento
$D$	coeficiente de dispersão hidrodinâmico
$K_d$	coeficiente de partição do pesticida entre o solo/solução
$K_f$	coeficiente de partição de Freundlich
$K_{oc}$	coeficiente de partição no carbono orgânico
$K_{om}$	coeficiente de partição na matéria orgânica
$K_{ow}$	coeficiente de partição octanol-água
$D_{mo}$	coeficiente de difusão molecular no solo
$D_{me}$	coeficiente de dispersão mecânica
$D_h$	coeficiente de dispersão hidrodinâmica
$D_L$	coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal
$D_T$	coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal
$D_o$	coeficiente de difusão
$n$	parâmetro de ajuste da equação de umidade de Genuchten
$m$	parâmetro de ajuste da equação de umidade de Genuchten
$\alpha$	parâmetro de ajuste da equação de umidade de Genuchten
$\theta_r$	umidade residual
$\theta_s$	umidade de saturação
$\theta_{im}$	água imóvel
$\theta_m$	água móvel
$K_o$	condutividade hidráulica
C4 e C3	vias de carboxilação do ciclo de Calvin diferenciadas
GSS	gotejamento subsuperficial
$S_w$	Solubilidade
$n$	constantes de ajuste (equação de isoterma)
$da$	densidade aparente ou global do solo
$\rho_g$	densidade global do solo
$tr$	tempo residual ou de persistência da molécula no ambiente
$t_{1/2}$	meia vida da molécula
$K_H$	constant de Henry (coeficiente de partição ar-líquido)
$P_i$	pressão parcial na interface ar-água
$P_v$	pressão de vapor
$h$	pressão ou carga hidráulica
DNA	ácido desoxirribonucleico
NDPA	Nitrosodipropilamina
$\mu\text{g}$	micrograma ( $10^{-6}$ g)
$\mu\text{m}$	micrometro ( $10^{-6}$ m)

$\Psi_m$	potencial mátrico
$pK_a$	constante de equilíbrio de ionização ácido
$pK_b$	constante de equilíbrio de ionização da base
HPLC	equipamento de cromatografia líquida
CG	equipamento de cromatografia gasosa
CTC	capacidade de troca de cátions
$X$	massa ou quantidade de pesticida
$m$	massa de solo
$v$	volume da solução
$CO$	teor de carbono orgânico do solo
$MO$	teor de matéria orgânica do solo
Kcal	kilocaloria (unidade de energia)
kJ	kilojoule (unidade de energia ou trabalho)
EH	potencial redox (oxidação ou redução, unidade em mV)
mV	milivolts (unidade de tensão elétrica)
BTC	curva de eluição (breakthrough curve)
$J_{mo}$	equação de fluxo de massa
$J_d$	equação do fluxo por difusão de íons
$J_h$	equação do fluxo por dispersão
$q$	fluxo volumétrico
$x$	distância percorrida pelo produto
$v$	velocidade real de água no solo
$n$	coeficiente empírico
$\gamma$	dispersividade
$Pe$	número de Péclet
$L$	comprimento característico da coluna de solo
$S$	concentração relativa de sorção de moléculas no solo e na solução
$C_e$	concentração do pesticida na solução de equilíbrio
$C_1$	concentração na fase móvel (sítio de sorção instantâneo)
$C_2$	concentração na fase imóvel (sítio de sorção cinético)
$C_t$	concentração total de soluto no solo
$C$	concentração do pesticida na solução
$C_m$	concentração de pesticida na solução na fase móvel (dinâmica)
$C_{im}$	concentração de pesticida na solução na fase imóvel (estática)
$C_0$	concentração inicial aplicada do soluto
$C_i$	concentração na interface ar-água

$S_1$	concentração sorvida ao sítios em equilíbrio
$S_2$	concentração sorvida ao sítio em não-equilíbrio
$C_1$	relação entre $C/C_0$
$\mu_1$	termos referentes a degradação do pesticida
$S_m$	massa de pesticida sorvida no solo na fase móvel (dinâmica)
$S_{im}$	massa de pesticida sorvida no solo na fase imóvel (estática)
$t$	tempo em dias
$f^*$	fração de água móvel
$(1-f^*)$	fração de água imóvel
$f$	fração total de sítios em equilíbrio em relação a de não-equilíbrio
$\partial$	derivada ( $C, x, t$ )
$P$	relação entre o transporte convectivo e dispersivo
$L$	fator de profundidade para a coluna (unitário)
$\alpha$	coeficiente de transferência de massa entre as frações de água móvel e imóvel
$\mu_1$	constante de primeira ordem de transferência de massa
$\mu_2$	constante de velocidade de dissipação
$\mu_s$	constante de transferência de massa para a fase sorvida
$\omega$	coeficiente de Damköhler
$\beta$	coeficiente de partição
$z$	coordenada espacial
$z$	parâmetro referencial de posição na coluna de solo
VP	volume poroso

## SUMÁRIO

	<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>23</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>24</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>28</b>
<b>2.1</b>	<b>Irrigação da cana-de-açúcar, intrusão radicular e trifluralina...</b>	<b>28</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Gotejamento subsuperficial e intrusão radicular.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Atributos da trifluralina para prevenção à intrusão radicular e contaminação ambiental.....</b>	<b>29</b>
<b>2.2</b>	<b>Sorção, mobilidade e contaminação ambiental da trifluralina no solo.....</b>	<b>31</b>
<b>2.3</b>	<b>Retenção de água no solo e curva característica de umidade do solo.....</b>	<b>37</b>
<b>2.4</b>	<b>Retenção dos Pesticidas nos solos.....</b>	<b>46</b>
<b>2.5</b>	<b>Fatores dos pesticidas, dos solos e do clima que influenciam na sorção.....</b>	<b>46</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Propriedades físico-químicas dos pesticidas.....</b>	<b>46</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Propriedades físico-químicas dos solos.....</b>	<b>48</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Fatores climáticos e de manejo do solo.....</b>	<b>50</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Processos de retenção dos pesticidas nos solos.....</b>	<b>50</b>
<b>2.5.5</b>	<b>Mecanismos de sorção dos pesticidas.....</b>	<b>54</b>
<b>2.5.6</b>	<b>Mecanismos químicos de sorção de pesticidas.....</b>	<b>54</b>
<b>2.5.7</b>	<b>Mecanismos físicos de sorção de pesticidas.....</b>	<b>55</b>
<b>2.5.8</b>	<b>Interação hidrofóbica solo-pesticidas.....</b>	<b>56</b>
<b>2.6</b>	<b>Processos de transformação dos pesticidas nos solos.....</b>	<b>57</b>
<b>2.7</b>	<b>Mecanismos de transporte dos pesticidas nos solos.....</b>	<b>60</b>
<b>2.8</b>	<b>Metodologia experimental de avaliação da sorção e mobilidade de pesticidas nos solos.....</b>	<b>62</b>
<b>2.8.1</b>	<b>Sorção.....</b>	<b>63</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Deslocamento miscível.....</b>	<b>68</b>
<b>2.9</b>	<b>Modelos matemáticos de transporte de solutos.....</b>	<b>72</b>
<b>2.9.1</b>	<b>Modelo convectivo-dispersivo com equilíbrio de sorção (CDE).</b>	<b>76</b>
<b>2.9.2</b>	<b>Modelo convectivo-dispersivo com não-equilíbrio de sorção “Two-site/Two-region”.....</b>	<b>76</b>
<b>2.9.2.1</b>	<b>Modelo convectivo-dispersivo com não-equilíbrio de sorção para duas regiões de água, móvel-imóvel (CDE – MIM).....</b>	<b>77</b>
<b>2.9.2.2</b>	<b>Modelo convectivo-dispersivo com não-equilíbrio de sorção para dois sítios de sorção ( CDE – Dois sítios de sorção).....</b>	<b>78</b>
<b>2.9.2.3</b>	<b>Forma adimensional do modelo convectivo-dispersivo com não-equilíbrio de sorção.....</b>	<b>79</b>

2.10	Absorção radicular dos pesticidas.....	82
3	REFERÊNCIAS.....	84
	<b>CAPÍTULO 2 RETENÇÃO DE ÁGUA E TRIFLURALINA NO SOLO.....</b>	<b>100</b>
1	INTRODUÇÃO.....	103
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	104
2.1	Amostragem e caracterização dos solos.....	104
2.2	Análises de retenção de umidade.....	106
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	110
4	CONCLUSÕES.....	115
5	REFERÊNCIAS.....	116
	<b>CAPÍTULO 3 SORÇÃO DA TRIFLURALINA NO SOLO.....</b>	<b>117</b>
1	INTRODUÇÃO.....	120
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	122
2.1	Amostragem, caracterização dos solos e preparo das amostras...	122
2.2	Cinética de sorção da trifluralina para duas classes texturais de solos do norte de Minas Gerais.....	122
2.3	Sorção da trifluralina para duas classes texturais de solos do norte de Minas Gerais.....	125
2.3.1	Teste de sorção – Método “Batch”.....	125
2.3.2	Isotermas de sorção e modelos matemáticos.....	127
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	129
3.1	Cinética de sorção da trifluralina em solos de duas classes texturais do norte de Minas Gerais.....	129
3.2	Sorção da trifluralina em duas classes texturais de solos do norte de Minas Gerais.....	137
4	CONCLUSÕES.....	144
5	REFERÊNCIAS.....	145
	<b>CAPÍTULO 4 DESLOCAMENTO MISCÍVEL DE SOLUÇÃO DE TRIFLURALINA EM COLUNAS DE SOLO.....</b>	<b>147</b>
1	INTRODUÇÃO.....	151
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	153
2.1	Montagem sistema e preparo das colunas de solos.....	153
2.2	Ensaio de deslocamento miscível da TFN em colunas de solos....	156
2.3	Análise de deslocamento miscível da TFN em colunas de solos....	157
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	158
4	CONCLUSÕES.....	169
5	REFERÊNCIAS.....	170
	APÊNDICE.....	173

## **CAPITULO 1**

### **INTRODUÇÃO GERAL**

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

É constante o esforço de pesquisadores na busca por fontes alternativas de energia limpa e renovável. Nesse sentido, a cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) tem se mostrado uma opção viável para a realidade agrícola brasileira.

Em um contexto globalizado, o Brasil possui áreas adequadas e suficientes ao seu plantio, mesmo que em substituição às culturas alimentícias em regiões nobres. E, por esta razão, a sociedade cobra do segmento agrícola sucroalcooleiro uma produtividade compensatória como justificativa da atividade. O Brasil é líder mundial em área plantada e produtividade de cana-de-açúcar e de produção de açúcar e álcool. Dos fatores de produção que podem resultar incrementos significativos almejados em produtividade a irrigação é uma opção que se destaca porque agrega também inúmeros benefícios indiretos: redução do custo de renovação do canavial, melhoria da logística, da eficiência operacional (maior período de trabalho) e do ganho industrial, além de precocidade, longevidade do cultivo e plena garantia de colheita. Os rendimentos de cana-de-açúcar irrigada atualmente pelos sistemas de aspersão são da ordem de 100 a 120 Mg ha<sup>-1</sup>.

Dos sistemas de irrigação utilizados na irrigação da cana-de-açúcar, o gotejamento subsuperficial (GSS), com emissores localizados entre 30 e 40 cm de profundidade, tem se mostrado potencialmente promissor, devido à economia de água e energia por redução da evaporação, redução de capina, facilidade de tratamentos culturais e atividades mecânicas e maior durabilidade do sistema, atingindo até 12 a 15 anos. Considerando-se o “princípio de substituição de terras”, o uso do GSS pode proporcionar de 80 a 150% de incrementos correspondentes em área plantada em função da produtividade atingida. A irrigação da cana-de-açúcar só se justifica com incrementos em produtividade



25% superiores à condição de sequeiro. O GSS possibilita rendimentos médios de cana-de-açúcar de até 150 Mg ha<sup>-1</sup> e máximos de 250 Mg ha<sup>-1</sup> em condições de campo no Nordeste brasileiro e Espírito Santo, com variedades específicas para irrigação.

No Norte de Minas Gerais, o Projeto Jaíba, maior projeto de irrigação contínuo da América Latina, tem despertado o interesse de investidores para o cultivo da cana-de-açúcar devido a infraestrutura de irrigação ofertada, ao baixo custo de terras e clima favorável. As novas áreas plantadas de cana-de-açúcar são irrigadas por pivô central ou GSS. O GSS é um sistema de irrigação vantajoso em relação ao pivô para a cana-de-açúcar nesse projeto, devido a possibilitar tratos culturais, economia de água e energia e, principalmente, porque comparativamente o pivô explora apenas 78% da área de lote devido sua forma circular.

Entretanto, o GSS apresenta, de modo generalizado, problemas de obstruções de emissores devido à sucção de sólidos e intrusão radicular. As obstruções por intrusão radicular podem abreviar a longevidade pretendida para esses sistemas, frustrando o planejamento. A intrusão radicular do GSS tem sido pesquisada desde os anos de 1980. O problema tem sido resolvido com a aplicação do herbicida trifluralina em herbicção direta no subsolo, com raio de ação do herbicida variando de 0 a 20 cm, afetando apenas radículas.

A trifluralina (TFN) é empregada como solução do problema de intrusão radicular da cana-de-açúcar devido a perfeita adequação de suas características físico-químicas à complexidade das possíveis consequências do uso em subsuperficialidade com baixo risco de contaminação ambiental e toxicidade à cultura. A TFN é uma molécula nitrogenada, não ionizada e fracamente polar. Tem solubilidade em água e mobilidade no solo muito baixas. Suas propriedades de alta volatilidade e fotólise não são válidas em subsuperficialidade do solo e na dosagem praticada com a finalidade de evitar a intrusão radicular.

No mundo são escassas as pesquisas sobre a sorção e mobilidade da TFN aplicada em GSS. No Brasil, a pesquisa de aplicação da TFN como biobarreira à intrusão radicular para cana-de-açúcar e outros cultivos sob GSS é relativamente recente, com poucos trabalhos realizados e apenas para fins de validação das concentrações adotadas.

A mobilidade do herbicida TFN é desconhecida em solos tropicais com baixos teores de matéria orgânica, sob regime de chuvas torrenciais e elevadas temperaturas. Sob fertigação em GSS é motivo de preocupação por ter comportamento diferenciado das aplicações em superfície. Sua mobilidade nesse ambiente provavelmente é diferenciada devido à dinâmica e variação de teores de matéria orgânica, fonte preferencial de sítios de ligação e forma de sorção de alta afinidade da TFN. Em função da dosagem, do clima e dos componentes texturais do solo a TFN pode influenciar a cultura, lixiviar em profundidade e atingir aquíferos, provocando contaminação ambiental. Organismos mundiais e nacionais de controle ambiental estabelecem rigorosos limites contaminantes de presença da TFN nas águas potáveis, doces e subterrâneas e nos solos.

Há necessidade, portanto, de pesquisas do comportamento e da dinâmica da TFN em solos tropicais, com texturas diferenciadas, para conhecer sua sorção e os parâmetros hidrodispersivos de transporte utilizados na modelagem do movimento saturado e não saturado de solutos; fator de retardamento ( $R$ ), coeficiente de dispersão hidrodinâmico ( $D$ ) e da sua sorção e do coeficiente de partição ( $K_d$ ). Tais parâmetros obtidos em testes laboratoriais são imprescindíveis por contribuir na previsão do transporte dos pesticidas nos solos em simulação ao real fenômeno. Podem permitir a definição de dosagens empregadas na prevenção da intrusão radicular, bem como a previsão de possível contaminação ambiental sob condições climáticas extremas. As pesquisas dessa natureza “in situ” são onerosas, morosas, laboriosas e de

resultados imprecisos, dadas as possíveis variações espaciais e temporais do ambiente.

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de parâmetros de armazenamento de água e solução de TFN, retenção (sorção) e transporte (lixiviação) de soluto no solo pelos estudos de: capacidade de retenção de água e da solução herbicida no solo pela elaboração de curvas características de umidade do solo, e consequente obtenção dos valores dos parâmetros de ajuste  $n$ ,  $m$ ,  $\alpha$  e valores de  $\theta_r$  e  $\theta_s$  do modelo proposto por Genuchten (1980); estudo da cinética e da sorção da solução TFN em ensaios utilizando o método de batelada; determinação das isotermas de sorção para obtenção do parâmetro  $K_d$ ; estudo do deslocamento miscível da solução TFN em colunas de solos deformadas e elaboração de curvas de eluição. Utilizou-se para os ensaios solos das classes texturais arenosa e argilosa, representativos dos solos do Norte de Minas Gerais. Empregaram-se duas concentrações de solução TFN, concentrações essas que abrangem uma possível faixa de dosagem a ser praticada na prevenção à intrusão radicular do GSS.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Irrigação da cana-de-açúcar, intrusão radicular e trifluralina**

A prática da irrigação da cana-de-açúcar, em especial o gotejamento, é um dos principais fatores de produção que condicionam um diferencial significativo de produtividade, com citações na literatura datadas desde os anos de 1970, com produtividades de até 180 Mg ha<sup>-1</sup> (THORBURN et al., 2002). Em áreas experimentais a produtividade irrigada supera 300 Mg ha<sup>-1</sup>. Por ser uma Poaceae, a cana-de-açúcar tem eficiência fotossintética peculiar entre as plantas de metabolismo C4, o que lhe garante eficiência do uso de água 2 a 3 vezes melhor que as C3 (DALRI, 2004). Essa eficiência se potencializa com o uso de gotejamento subsuperficial (GSS), devido à economia de água entre 30 a 60% e incrementos de produtividade da ordem de 30% em relação a outros sistemas de irrigação no semiárido (MAGGAR, 1995).

A intrusão radicular é um dos principais problemas de obstruções do GSS e tem sido pesquisada mundialmente com a utilização do herbicida de princípio ativo Trifluralin (BURTON, 1986; CLINE et al., 1982a, 1982b citados por VORIS; CATALDO; RUSKIN, 1988). A aplicação da TFN como biobarreira tem sido apontada como melhor solução para o problema, seja impregnada nos equipamentos ou aplicada em herbicção direta subsuperficialmente no solo, devido ao raio de ação que varia de 0 a 20 cm (RUSKIN; FERGUSON, 2010), o que reduz os riscos de contaminação ambiental.

### **2.1.1 Gotejamento subsuperficial e intrusão radicular**

O sistema radicular da cana-de-açúcar é do tipo fasciculado e adventício e pode atingir de 1 a 2 m de profundidade, porém, sua concentração ocorre de 0-30 cm em sequeiro e 0-60 cm irrigado, com tendência de afloramento com a consecutividade das socas (BARBOSA et al., 2010; CASAGRANDE, 1991).

O GSS enterrado entre 25 e 40 cm tem sido utilizado no mundo inteiro, sendo uma realidade incontestável, segundo Irrigação... (2006). Em Pradópolis (SP), o GSS tem possibilitado colheitas de cana-de-açúcar de até 140-160 Mg ha.<sup>-1</sup> (AGUIAR, 2006).

As vantagens do GSS para a cana-de-açúcar são: maior eficiência de uso da água, economia de energia e nutrientes fertirrigados, longevidade do sistema, possibilidade de uso do solo na área total e da queima da palha na colheita e melhor controle de daninhas. Como desvantagens têm-se o colapso das linhas laterais por pressão do solo e secamento no período da colheita e, principalmente, a obstrução por intrusão radicular e sucção de sólidos da solução (DALRI, 2001, 2004; DALRI et al., 2002).

Na irrigação por GSS realizada sem qualquer tratamento preventivo têm-se 10% dos emissores obstruídos por intrusão radicular nos primeiros 3 anos, 60% em 4 anos e 95% em 6 anos (FERGUSON, 1994), o que inviabiliza a atividade devido à baixa eficiência de irrigação e consequente baixa produtividade e longevidade do sistema.

### **2.1.2 Atributos da trifluralina para prevenção à intrusão radicular e contaminação ambiental**

A trifluralina é uma molécula nitrogenada sintética criada pelos laboratórios Eli Lilly Company em 1960, com grande aceitação por sua

seletividade à dicotiledôneas. Pertence ao grupo das dinitroanilinas e tem fórmula molecular  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina (Figura 1), não iônica e fracamente polar (propicia ligações por pontes de hidrogênio e forças de van der Waals).

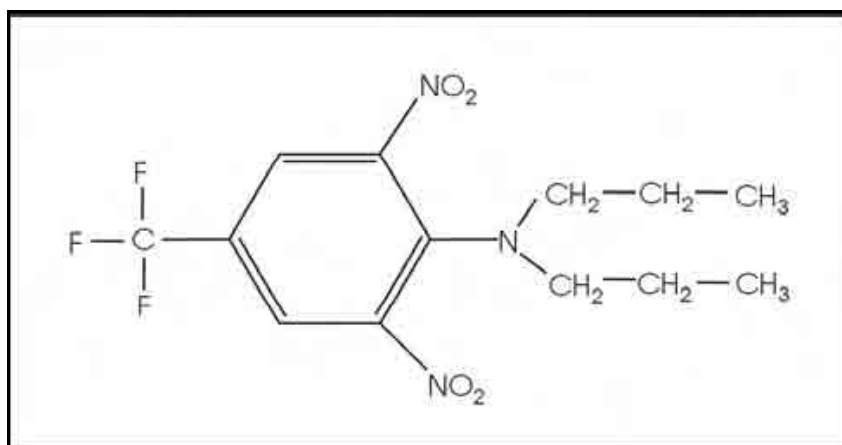


Figura 1 Fórmula molecular da TFN

A adequação da TFN no tratamento da intrusão radicular se deve ao ajustamento das suas características físico-químicas às consequências ambientais da atividade de herbicida em subsuperficialidade, ou seja, um herbicida de menores riscos. A TFN apresenta baixa solubilidade em água ( $S_w = 0,22 \text{ mg L}^{-1}$ ), densidade de  $1,03 \text{ g cm}^{-3}$ , viscosidade  $\eta = 5,95 \text{ cP}$  à  $20^\circ\text{C}$  ( $\eta \text{ água} = 0,89 \text{ cP}$  à  $25^\circ\text{C}$ ), alta sorção e baixa mobilidade no solo, representada por coeficientes específicos ( $K_{OC} = 6400\text{-}14000 \text{ L kg}^{-1}$ ,  $K_{OW} = 117500$  ou  $\log K_{OW} = 5,07$ ,  $K_d = 30\text{-}40$ ), segundo Extension Toxicology Network - Exttoxnet (2010) e Sanders e Seiber (1983).

A TFN tem meia vida longa,  $t_{1/2} = 60$  a  $240$  dias em aerobiose, mas em anaerobiose tem  $t_{1/2} = 7$  a  $94$  dias e degradação rápida de até  $98\%$ . Sua

degradação ocorre a partir de uma sequência de reações de oxidação em aerobiose com alquilação oxidativa, mas outros processos têm sido propostos, ou seja, dealquilação, hidrólise, ciclização e a combinação destas. A TFN tem alta persistência no solo (tr até 338 dias), e é relativamente inerte à variação de pH (FERNANDES, 2005; JURY; GHODRATI, 1987; SIMPSON; RUDDLE, 2002; STORINO; MONTEIRO, 1994; TAVARES et al., 1996; VORIS; CATALDO; RUSKIN, 1988; WEBER, 1990).

Sua ação herbicida, seletiva e não sistêmica, em concentrações otimizadas entre 0,5 e 2,0 ppm, consiste na inibição da polimerização da tubulina na mitose, impedindo a divisão celular e o crescimento radicular (FERNANDES, 2005; FERRI et al., 2000; RUSKIN et al., 1997). É muito pouco translocável das raízes para a parte aérea, tem alta volatilização ( $K_H = 6,7 \cdot 10^{-3}$  MPa mol<sup>-1</sup> e  $P_v = 13,7$  MPa) e alta suscetibilidade à fotólise em superfície (FURLAN, 1992; PROBST et al., 1967).

A TFN tem sido pesquisada e utilizada na solução do problema da intrusão radicular do GSS, em geral, desde os anos de 1980 (BURTON, 1986; CLINE et al., 1982a, 1982b citados por FERGUSON, 1994; RUSKIN; VORIS; CATALDO, 1997; VORIS; CATALDO; RUSKIN, 1988). Especificamente para a cana no Brasil, pesquisas em nível de campo são relativamente recentes, com intuito de testar e validar o emprego de doses (DALRI, 2001, 2004; DALRI et al., 2000, 2002; LIMA et al., 2010; RESENDE, 2003).

## **2.2 Sorção, mobilidade e contaminação ambiental da trifluralina no solo**

A aplicação da TFN em subsuperfície pode evitar a fotólise (fotodegradação), a biodegradação e a sorção elevada devido à microbiota e o teor de matéria orgânica reduzidos em profundidade. Por outro lado, a argila pode reter a TFN.

Os atributos da TFN e o ambiente de ação concorrem para a prevenção à intrusão porque propiciam sua sorção e dessorção no solo, com retenção e liberação gradual a curtas distâncias e longevidade. Essa condição permite ainda redução do número de aplicações e emprego de baixas concentrações, redução dos riscos de lixiviação e contaminação dos aquíferos. Filizola et al. (2005) acreditam que a TFN não consiga atingir os aquíferos em atividade, mesmo tendo meia vida longa, porque é degradada no caminho. São raras as detecções da TFN em aquíferos.

O produto comercial TFN contém nitrosodipropilamina (NDPA), um contaminante carcinogênico. Esse composto reage com o DNA no O<sup>6</sup> da Guanina e pode provocar mutação. Devido à preocupação decorrente desta característica, a Agência de Proteção Ambiental Americana (United States Environmental Protection Agency - USEPA) exigiu que as indústrias se certificassem de que os produtos com o princípio ativo do TFN apresentassem concentrações de, no máximo, 0,5 ppm de NDPA. A EPA concluiu que a TFN com essa concentração de NDPA não oferece risco toxicológico aos organismos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1987). De acordo com a Portaria 03 de 16 de janeiro de 1992 do IBAMA, o herbicida TFN é considerado altamente tóxico (classe toxicológica II) e muito perigoso (classe II) quanto ao seu potencial de periculosidade ambiental estabelecido pela Portaria Normativa nº 139 de 21 de dezembro de 1994 do IBAMA, com base no decreto nº 98.816/90 (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA, 1990).

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (2005), de nº 357, que classifica os corpos d'água, segundo diretrizes ambientais, estabelece no Capítulo III - Das condições e padrões de qualidade das águas, Seção II - Das águas doces, para águas Classe 1 - Águas Doces, que para os



padrões de parâmetros orgânicos, o valor máximo da TFN na água é de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ . A European Commission Environment - ECE (1982) e a USEPA (1987) estabeleceram limites de TFN nos corpos de água de 2 e  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (FERNANDES, 2005; KIM; FEAGLEY, 2002).

A contaminação de águas subterrâneas pela TFN pode ser avaliada por modelos “screening” que classificam as moléculas de acordo com sua mobilidade no solo, tais como o índice GSI - “Groundwater Screening Index”, que se baseia nos parâmetros  $\log K_{OW}$  e meia vida  $t_{1/2}$ , e o índice GUS - “Groundwater Ubiquity Score”, que se baseia nos parâmetros  $K_{OC}$  e meia vida  $t_{1/2}$ . Esses índices avaliam a lixiviabilidade das moléculas e a possibilidade de encontrá-las em águas subterrâneas, sendo calculada para cada composto (BISHOP, 1986; GUSTAFSON, 1989). O GUS é expresso pela equação:

$$\text{GUS} = \log(t_{1/2}) \cdot [4 - \log(K_{OC})] \quad (1)$$

em que:  $t_{1/2}$  é a meia-vida do produto no solo (dias) e  $K_{OC}$  o coeficiente de partição em carbono orgânico ( $\text{L kg}^{-1}$ ).

Segundo Armas et al. (2005), a classificação do potencial de contaminação ambiental dos herbicidas pelo índice GUS tem os valores estabelecidos por Gustafson (1989): abaixo de 1,8 - baixo potencial de lixiviação, acima de 2,8 - alto potencial de lixiviação, e valores entre 1,8 e 2,8 faixa de transição das classes, necessitando de avaliação individual. A TFN tem índice  $\text{GUS} = 0,43$ , o que a coloca numa condição de baixa mobilidade e potencial de lixiviação (FILIZOLA et al., 2005).

O índice GSI é calculado como:

$$\text{GSI} = \text{Ln}(t_{1/2} \times S / \log K_{OW}) \quad (2)$$

em que:  $S$  é a solubilidade do produto ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $t_{1/2}$  representa a meia vida do produto (dias) e  $K_{OW}$  refere-se ao coeficiente de partição octanol-água.

Bishop (1986) sugere que valores de  $GSI > 3$  indicam contaminação provável de lençol freático, enquanto  $GSI < 1$  indicam contaminação improvável. Lima (2009) calculou o GSI da TFN considerando dados de Christoffoleti e Ovejero (2009), onde adotou  $t_{1/2}$  de 7 a 45 dias (anaerobiose) e  $K_{OW} = 117500$ , obtendo valores de GSI entre -11,2 e -9,41, o que indica improbabilidade de contaminação das águas.

Estudos mostraram elevada influência da matéria orgânica e fração granulométrica e pouca influência do pH e densidade do solo sobre a atividade e mobilidade da TFN no solo (CRUCIANI et al., 1996; FERRI et al., 2000; HOLLIST; FOX, 1971; PETER; WEBER, 1985; PIENIZ, 1998; PIRES et al., 1997; RAHMAN, 1977; SIGNORI; DEUBER; FORSTER, 1978; SIMPSON; RUDDLE, 2002; STORINO, 1993; VIEIRA et al., 1999; WEBER, 1990).

Em função de elevada sorção, a dosagem de TFN aplicada em superfície no controle de daninhas, variável entre 1,8 a 3,6 kg i.a. ha<sup>-1</sup>, exige acréscimos de 0,29 kg por unidade de matéria orgânica do solo superior a 2%, até um limite de 5% (PETER; WEBER, 1985; PIENIZ, 1998; PIRES et al., 1997).

A persistência média do herbicida trifluralina no solo para as doses recomendadas em condições de campo é de 1,8 ppm como resíduo após 180 dias da aplicação (ALMEIDA; RODRIGUES, 1985). Entretanto, segundo este autor essa persistência pode variar de acordo com o tipo de solo e as condições climáticas.

Como prevenção à intrusão radicular em GSS as recomendações da literatura variam de doses ínfimas do produto comercial por ano até 3,71 kg.ha<sup>-1</sup> (MEAD, 2010; RUSKIN; VORIS; CATALDO, 1997).

As recomendações citadas na literatura de TFN em massa ou volume do princípio ativo para o GSS variam entre 0,05g a 0,5g gotejador<sup>-1</sup>, com periodicidade de 2 a 6 meses, variando em função da umidade do solo (DALRI, 2001, 2004; DALRI et al., 2000; ORON et al., 1991; PIZARRO, 1996). Dalri

(2001) testou diferentes dosagens de TFN para a cana entre 0,05 e 0,125 g i.a. gotejador<sup>-1</sup>, em ensaios subsequentes, e obteve sucesso na prevenção à intrusão em todas as doses. Conclui-se que a menor dosagem possa ser empregada.

A condição ideal da herbigação da TFN por GSS é sob baixa umidade do solo, mantendo-se 1 a 2 dias de intervalo de irrigação antes e depois da aplicação, devido à sua penetração facilitada na porosidade do solo e ao aumento da adsorção nos sítios de troca dos colóides (DIMENSTEIN, 2004; HOLLIST; FOX, 1971).

Cote, Charlesworth e Thorburn (2003), estudando a dinâmica da água e solutos no solo, concluíram que a quimigação no início da irrigação proporciona maior adsorção e menor percolação, mesmo para íons de alta mobilidade como o NO<sub>3</sub>.

Tavares et al. (1996) realizaram ensaio da cinética de sorção de solução de TFN (65 ppm) com solo Podzólico Vermelho-Amarelo (PV) com 2,7% de M.O. e 19% de argila. Os resultados encontrados apresentaram valores de TFN adsorvida próximos da totalidade empregada em menos de 12h, e valores de  $K_f = 144$ , sendo  $K_f$  a constante da isoterma de Freundlich.

Em teste da cinética de sorção de TFN ( $C_0 = 0,09$  ppm), para 5 solos com teores de matéria orgânica variando de 1,75 a 4,23% e teores de argila variando de 5,7 a 20,7%, Cooke, Shaw e Colling (2004) obtiveram em análises cromatográficas (GFC) de amostras, com 0,5 h de agitação, valores de TFN adsorvida superiores a 92% da concentração inicial e 98% com 24 h de agitação. Os valores dos coeficientes de partição calculados variaram entre  $K_d = 106$  a 294, e os valores de dessorção foram baixos, o que classificou a TFN como pouco lixiviável. Resultados semelhantes foram encontrados por Ying e Williams (2000), com valores percentuais da TFN adsorvida ao solo das amostras analisadas entre 92 a 97%.

Furlan (1992), em análise comparativa da sorção de solução de TFN (concentrações 1; 5; 10; 15 e 20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) em 2 solos (PV e LV) sob uso agrícola, mata nativa e ainda ambos sob queimada, obteve média de 92 a 93% de sua sorção, 1,2 a 2,5% de dessorção e valores de  $K_f = 111$  a 188.

Peter e Weber (1985) analisaram amostras de 9 solos com teores de matéria orgânica variando de 0,7 a 7,8% e carbono orgânico de 0,25 a 7,17% e encontraram como resultados para a sorção de solução de TFN coeficientes  $K_f$  que variaram entre 13,1 e 238,8. Essas variações retratam a alta e rápida sorção. É complexa a condição de sorção da TFN pelos solos devido à sua grande afinidade pela matéria orgânica e de outros fatores que influenciam esse processo.

Para a condição de subsuperfície do solo, entretanto, pouco se reporta na literatura acerca da sorção e mobilidade de TFN. Em condições de lisímetros para três classes texturais de solos, Lima et al. (2010) reportaram pouca mobilidade da TFN além de 45 cm de profundidade.

Estudos de Ruskin, Voris e Cataldo (1997), com aplicação de TFN em GSS comprovaram que o excesso de umidade afetou a mobilidade do TFN, alcançando distâncias do emissor que variaram de 1,5 a 13,5 cm de raio em solo argiloso, e de 6,0 a 18 cm de raio em solo siltoso, sob valores de umidade do solo de 30 e 90% da capacidade de campo, respectivamente, em tempos de aplicação de 12, 24 e 48 h, para concentrações obtidas superiores a 2 ppm. Deve-se ressaltar que a dosagem aplicada neste ensaio de 0,0272 mL TFN para 240; 480 e 960 mL de água em 12; 24 e 48 h de aplicação, respectivamente, em uma massa de solo seco de 800g, equivale a uma concentração de 34 ppm. Houve acúmulo puntual acentuado do TFN nos primeiros 10 cm de solo, em valores de 1400, 250 e 140 ppm para as diferentes condições de solo, umidade e tempo de irrigação. O fato evidencia a concentração biocida subotimizada (muito superior a 2  $\text{mg L}^{-1}$ ) bem próxima ao emissor, satisfatória à operação,

mas que sugere testes com menores concentrações para redução da dosagem recomendada atual, o que diminuiria os custos e riscos de contaminação ambiental.

Russo et al. (2001) realizaram uma simulação numérica de aplicação de TFN em GSS, com um gotejador de vazão de  $2 \text{ L h}^{-1}$ , com parâmetros físicos reais de solo. Executou-se um pulso de 12 minutos a 75 ppm (30 mg de TFN), entre pulsos de água pura de 17 e 25 minutos antes e depois, respectivamente, seguido de lâminas de  $4 \text{ mm dia}^{-1}$  por 90 dias. Os autores concluíram que mesmo com essa pequena massa de TFN aplicada houve manutenção de um teor de 1 ppb de TFN ao redor dos gotejadores após 90 dias. A concentração da TFN com efeito herbicida deve ser de 0,5 a 2 ppm.

### **2.3 Retenção de água no solo e curva característica de umidade do solo**

A retenção de água ou solução do solo é um processo do solo importante na sorção e transporte de solutos. A umidade do solo e os parâmetros da curva de retenção de água no solo se aplicam em equações de descrição da sorção e do transporte de solutos.

A retenção de água ou solução do solo ocorre principalmente nos microporos e pode influenciar o processo de sorção e transporte de solutos, que juntamente com o tipo de pesticida também podem definir o modelo de transporte a ser empregado.

Parte da água pode ser retida nos microporos de forma isolada, denominada água estagnada ou água imóvel ( $\theta_{im}$ ). Esta fração pode propiciar um maior tempo de residência da solução nos poros e favorecer a sorção e o equilíbrio entre as fases. Já a água que percola pelos poros, denominada água móvel ( $\theta_m$ ), em função de seu fluxo e velocidade, pode estabelecer uma menor magnitude de sorção. A sorção e o transporte de solutos podem variar em função

da velocidade, fluxo e, portanto, a condutividade hidráulica, seguindo um modelo de não equilíbrio devido ao fluxo e do contato estabelecido (superfície de contato) necessário à catálise das reações, de modo diferenciado para cada pesticida.

Muitos fatores interferem na capacidade de retenção de água de um solo. Reichardt e Timm (2004) consideram como principal a textura do solo, pois ela define a área de contato entre as partículas sólidas e a água e determina as proporções de poros de diferentes tamanhos. Como outros fatores têm-se a estrutura (arranjo das partículas e a distribuição dos poros) e a mineralogia do solo. A estrutura do solo exerce influência na retenção de água desde valores próximos a zero até valores entre -100 a -200 kPa (HILLEL, 1971; RICHARDS, 1965).

Segundo Reichardt (1987), o solo pode ser considerado como um emaranhado de poros de diferentes formas, diâmetros e arranjos. Quando a água se aloja nestes espaços ou poros, formam-se diversos meniscos onde cada material tem seu ângulo de contato. Este ângulo de contato é peculiar da combinação líquido-sólido-gás e depende, principalmente, das forças de adsorção entre as moléculas.

A retenção de água nos poros dos solos é função dos fenômenos de capilaridade e adsorção. As forças de capilaridade atuam retendo água sob baixas tensões (solos úmidos) e a retenção por adsorção predomina para altas tensões, ou seja, solos em processo de secamento. Por sua vez, esses fenômenos ocorrem devido às variações da textura e da estrutura do solo e da profundidade da camada de solo (BUCKMAN; BRADY, 1979).

A adsorção é um fenômeno originado do diferencial de forças de atração e repulsão que ocorre entre as moléculas de diferentes fases, sob a forma de filmes de água em suas superfícies de contato. É relevante sob elevadas tensões do solo e é mais influenciada pela textura e pela superfície específica do solo

(HILLEL, 1971; LIBARDI, 1995; REICHARDT, 1990). Segundo Hillel (1971), vários tipos de adsorção podem ocorrer, sendo principal a adsorção química e física, as quais são de difícil distinção. A adsorção da água é geralmente de natureza eletrostática e é um mecanismo que causa forte retenção de água pelas argilas sob altas tensões.

A capilaridade manifesta-se em poros de pequeno diâmetro (microporos com diâmetro menor que 30-50  $\mu\text{m}$ ), como resultado da tensão superficial e da tendência de a água umedecer a superfície do poro, apresentando relação direta com a componente de sucção total no solo (FREDLUND; RAHARDJO, 1993). Devido à tensão superficial, a superfície se contrai e deixa de ser plana. Um diferencial de pressão surge entre as duas faces, produzindo-se o fenômeno de capilaridade, que resulta em uma ascensão capilar de forma a equilibrar as forças na direção vertical Figura 2. Esta ascensão independe da pressão atmosférica, porém, a pressão na água depende dela. Além disso, a capilaridade independe da posição do poro, podendo este estar até na horizontal, porque a altura de ascensão depende da tensão superficial e do raio de curvatura do menisco (Figura 2) expressa pela equação 3. Analogamente, os poros do solo se assemelham ao raio de um tubo: quanto menores os poros, maior a altura de ascensão. A força de tensão superficial diminui com o aumento da temperatura e leva a um aumento no teor de água baseada no fenômeno da capilaridade.

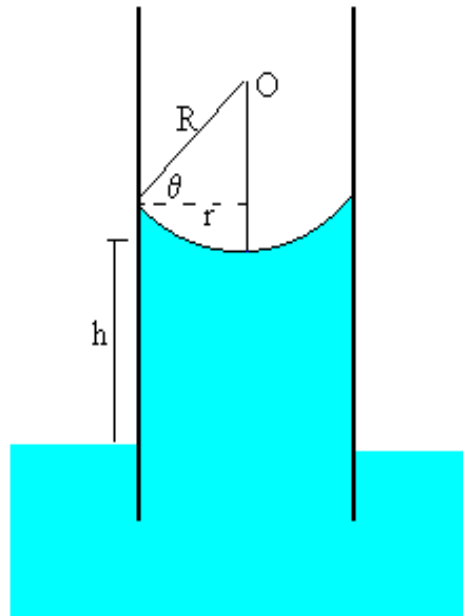


Figura 2 Componentes da força capilaridade  
Fonte: Garcia (2010)

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{rg\rho} \quad (3)$$

em que:  $h$  é a altura na coluna,  $\gamma$  é a tensão superficial,  $r$  é o raio do capilar,  $g$  é a força gravitacional,  $\rho$  é a densidade específica do fluido,  $\theta$  é o ângulo de contato entre o líquido e a parede do capilar.

Os fatores físicos do solo (textura e estrutura) e os fatores referentes ao manejo influenciam a distribuição do tamanho de poros e implicam em alterações na retenção de umidade do solo. A retenção de água em baixa tensão depende do fenômeno de capilaridade e distribuição do tamanho de poros, sendo grandemente afetada pela estrutura do solo. O manejo inadequado do solo pode



causar sua compactação com conseqüente destruição da estrutura do solo, o que reduz a retenção de água a baixa sucção.

Alguns solos argilosos de cerrado podem apresentar elevado índice de agregados, levando-os a se comportarem como solos arenosos quanto à retenção de água e condutividade hidráulica e, conseqüentemente, induzir diferenciação na sorção e mobilidade de solutos (FERREIRA; FERNANDES; CURI, 1999; LOPES, 1983). A concentração de solutos, devido à ação efetiva de íons flocculantes ou dispersantes, pode alterar a estrutura do solo (porosidade) e, por conseguinte, a retenção de água do solo (LIMA, 1997).

A curva de retenção ou curva característica de água do solo tem grande importância no manejo de irrigação e nos estudos de movimento da solução do solo. Estabelece a relação entre o teor de água do solo ( $\theta$ ) e as tensões ou potenciais mátricos ( $\Psi_m$ ), sob as quais os respectivos teores de umidade estão sujeitos, e vice-versa. O potencial mátrico decorre da ação das forças de capilaridade e de adsorção originadas da interação entre a matriz do solo e a água.

As curvas de retenção de água no solo são construídas com dados obtidos pela metodologia proposta por Richards (1965), determinada por pares de dados de umidade do solo e correspondentes potenciais matriciais aplicados. Porém, na elaboração da curva de retenção, são desprezados importantes fatores ligados ao teor de água no solo, como histerese, difusão de vapor, expansão das argilas, temperatura, concentração de solutos na solução do solo, distribuição relativa do tamanho, da forma e do arranjo das partículas do solo (EL-SWAIFY; HENDERSON, 1967; HUTSON; CASS, 1987; MORAES; LIBARDI; DOURADO NETO, 1993).

A curva de retenção de água pode ser obtida pelo processo de secagem da amostra previamente saturada ou por umedecimento gradual da amostra de terra fina seca ao ar (TFSA). As curvas obtidas por esses dois processos podem

apresentar diferenças, devido ao fenômeno da histerese. Dos aspectos que influenciam esse fenômeno ressaltam-se a diferença do ângulo de contato da água que recua e avança no espaço poroso do solo, função do tipo de partículas minerais e orgânicas que favorecem a maior ou menor expansão ou contração dos coloides do solo, bem como da não uniformidade dos raios dos poros capilares do solo. Para o manejo da irrigação recomenda-se sua obtenção pelo processo de secagem. Entretanto, na simulação de processos de redistribuição da água no solo não se deve negligenciar a histerese (COSTA; OLIVEIRA; KATO, 2008).

Segundo Leij, Russel e Lesch (1997), as expressões utilizadas para quantificar as propriedades hidráulicas do solo são usadas em programas de computador para modelar o fluxo e o transporte subsuperficial em meios porosos e investigar modos indiretos para estimar estas propriedades.

As funções empíricas continuam sendo usadas para ajustar as curvas de retenção de água do solo porque ainda não foram desenvolvidas expressões matemáticas teóricas capazes de representar adequadamente essa relação físico-hídrica (KASTANEK; NIELSEN, 2001).

Vários pesquisadores, segundo Vilar (2002), desenvolveram modelos de ajuste para as curvas de retenção de água em solos, Brooks e Corey (1966), Campbell (1974), Genuchten (1980) e Hutson e Cass (1987), dentre outros, para simplificação dos trabalhos de campo e laboratório, com melhor representatividade. Entre os modelos mais utilizados destaca-se o de Genuchten (1980), representado na equação 4 e Gráfico 1.

Esse modelo descreve a relação funcional entre a umidade do solo ( $\theta$ ) e a tensão ( $h$ ) de água do solo, esta última representada pelo potencial mátrico ( $\psi_m$ ):

$$\theta(\psi m) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left[1 + (\alpha |\psi m|^n)\right]^m} \quad (4)$$

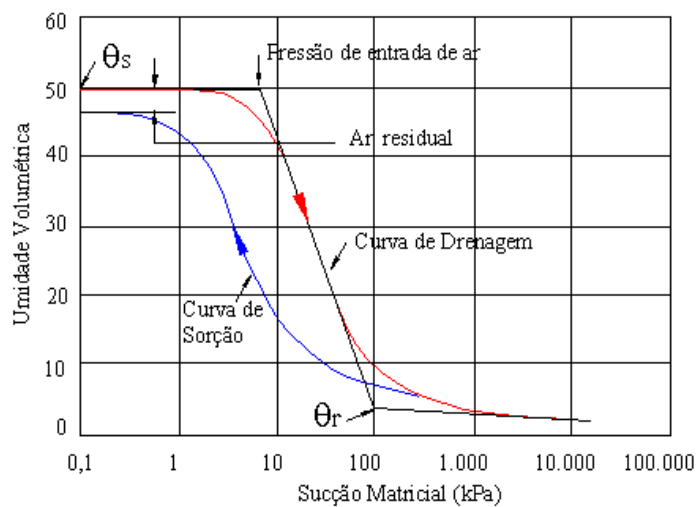


Gráfico 1 Curva de retenção típica e principais componentes  
Fonte: Fredlund e Xing (1994)

Em que:  $\theta$  é a umidade do solo,  $\theta_r$  a umidade residual medida ou ajustada por regressão;  $\theta_s$  a umidade de saturação do solo, com unidades em  $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ;  $\psi m$  a tensão de água no solo em kPa; e  $\alpha$ ,  $m$  e  $n$  são parâmetros de ajuste do modelo adimensionais.

A declividade ou inclinação da curva de retenção da água do solo em seu ponto de inflexão indica a distribuição de tamanho de poros (maior inclinação indica melhor distribuição de poros), respectiva às condições estruturais do solo.

Os parâmetros empíricos  $m$  e  $n$  podem ser estimados mediante análise de regressão não linear, pelo método dos quadrados mínimos, utilizando recursos computacionais (GENUCHTEN, 1980).

No ajuste da curva de retenção de água do solo o número de pontos e seus respectivos valores de tensão podem torná-la mais representativa, porém, mais onerosa (SILVA et al., 2006). Na seleção dos pontos para o traçado da curva de retenção, observa-se pelas metodologias descritas na literatura que não existe critério padronizado, sendo comum o uso de seis a oito pontos, incluindo o conteúdo de água do solo na saturação (SILVA et al., 1990).

Os efeitos dos parâmetros  $\alpha$ ,  $n$  e  $m$  nas equações de Fredlund e Xing (1994) e Genuchten (1980) são apresentados na Figura 4. Segundo Silva (2005) ambas as equações são baseadas na distribuição aleatória de poros interconectados, sendo que a função distribuição de poros proposta por Fredlund e Xing (1994) é uma modificação da proposta de Genuchten (1980). Leong e Rahardjo (1997) ressaltaram que não seja surpreendente o fato de que estes parâmetros afetem a curva de retenção de maneira similar.

Pode-se observar na Figura 4a que, quando se mantém  $n$  e  $m$  fixos,  $\alpha$  influencia diretamente no valor da pressão de entrada de ar. Fredlund e Xing (1994) afirmam que, geralmente, este valor pode ser maior do que a pressão de entrada de ar, contudo, para pequenos valores de  $m$ ,  $\alpha$  pode ser igual a esta pressão.

O Gráfico 2b indica que o parâmetro  $n$  controla a inclinação da curva de retenção e o Gráfico 2c indica que o parâmetro  $m$  controla a inflexão da parte inferior da curva de retenção e o patamar mínimo da mesma. Fredlund e Xing (1994) destacam que baixos valores de  $m$  resultam em uma inclinação moderada nos maiores valores de sucção, e altos valores de  $n$  produzem uma curva mais acentuada próximo ao valor da pressão de entrada de ar.

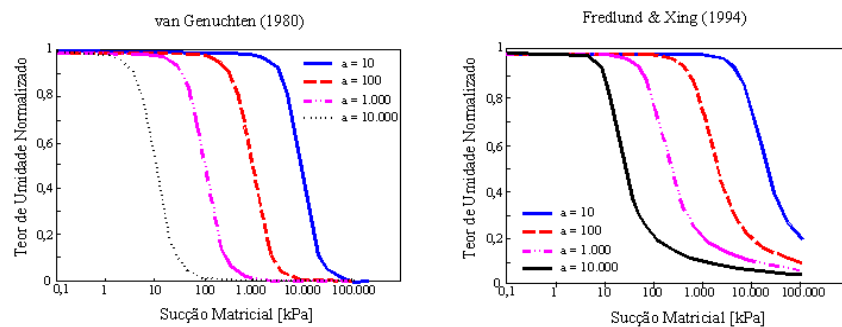
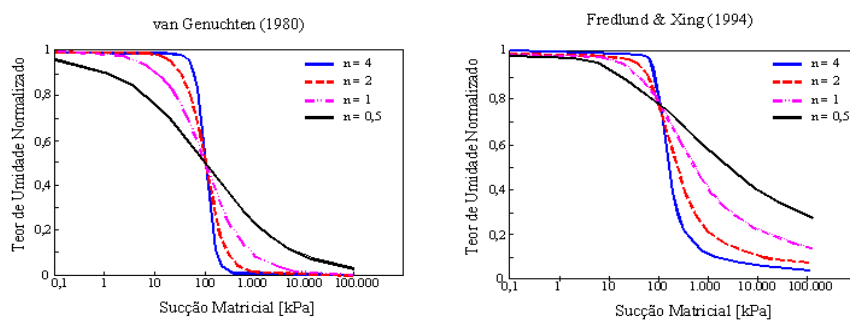
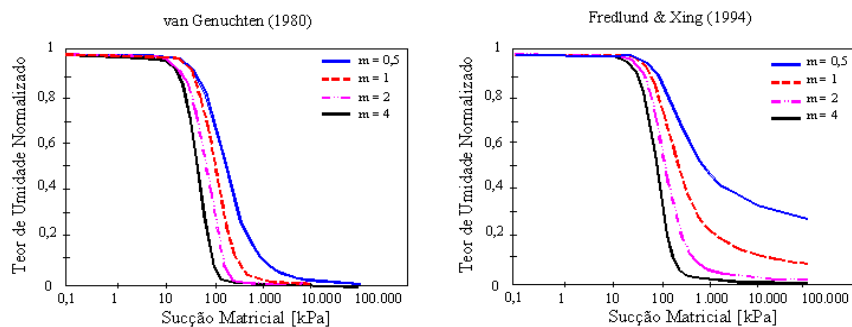
(a) Efeito do parâmetro  $\alpha$  (a) com  $n = 2$  e  $m = 1$ (b) Efeito do parâmetro  $n$  com  $\alpha$  (a) = 100 e  $m = 1$ (c) Efeito do parâmetro  $m$  com  $\alpha$  (a) = 100 e  $n = 2$ 

Gráfico 2 Influência dos parâmetros matemáticos das equações de Fredlund e Xing (1994) e Genuchten (1980) e de na curva de retenção  
 Fonte: Leong e Rahardjo (1997)

## 2.4 Retenção dos pesticidas nos solos

Ao aplicar um pesticida tem-se por objetivo atingir um alvo e se parte ou sua totalidade não alcança esse objetivo, o pesticida pode ter diferentes destinos. Pode ser transformado, retido ou sorvido no solo, absorvido pelas plantas ou micro-organismos ou ainda ser transportado para os aquíferos.

A retenção ou sorção de um pesticida no solo é em função de fatores ou propriedades do solo, ou seja, da sua capacidade de se ligar às moléculas orgânicas ou propiciar condições de sua manutenção e ações de interação, retardando ou evitando que se desloque da matriz do solo, bem como das propriedades físico-químicas das moléculas pesticidas e, ainda, de fatores climáticos. A sorção de pesticida no solo é um processo complexo e que engloba como mecanismos específicos de sua dissipação a absorção, a precipitação e a adsorção.

## 2.5 Fatores dos pesticidas, dos solos e do clima que influenciam na sorção

### 2.5.1 Propriedades físico-químicas dos pesticidas

- a) Solubilidade em água ( $S_w$ ) - A solubilidade de um pesticida em água refere-se à concentração máxima da molécula (pura) que pode ser solubilizada em água, a uma determinada temperatura, expressa em  $g L^{-1}$ ,  $mg L^{-1}$  ou ppm. A solubilidade da TFN é muito baixa ( $S_w = 0,22$  ppm).
- b) Pressão de vapor ( $P_v$ ) - A pressão de vapor de um pesticida é uma medida da tendência de volatilização no seu estado normal puro, sendo função direta da temperatura. A TFN tem  $P_v = 1,02 \cdot 10^{-4}$  mmHg ou 13,7 MPa, o que a classifica como medianamente volátil.

- c) Constante da lei de Henry ( $K_H$ ) - a constante da lei de Henry refere-se ao coeficiente de partição ar-líquido ou vapor- líquido e é definida pela equação:

$$K_H = P_i / C_i \quad (5)$$

em que:  $P_i$  representa a pressão parcial na interface ar-água e  $C_i$  a concentração na interface ar-água. Quanto maior o valor de  $K_H$ , maior é o potencial de volatilização da molécula e, geralmente, este valor diminui com o aumento da solubilidade do componente  $i$ . A TFN apresenta  $K_H = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ MPa mol}^{-1}$ , o que a classifica como medianamente volátil.

- d) Constante de equilíbrio de ionização ácido (pKa) ou base (pKb) - A constante de ionização ácido/base ( $K_a$  ou  $K_b$ ) é empregada para moléculas que possuem caráter de ácido fraco ou base fraca, respectivamente, e representa a maior ou menor tendência (força) do pesticida em se ionizar. Os valores dessas constantes indicam dentro de qual faixa de pH da solução do solo o pesticida se ionizará. Isso é muito importante, pois as formas ionizadas de pesticidas se comportam diferentemente das não ionizadas (neutras). A TFN é uma molécula não iônica, fracamente polar e relativamente inerte à variação de pH.
- e) Coeficiente de partição n-octanol-água ( $K_{OW}$ ) - O coeficiente de partição n-octanol-água é definido como a relação da concentração de um pesticida na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada. Valores de  $K_{OW}$  são adimensionais e expressos normalmente na forma logarítmica ( $\log K_{OW}$ ) pela equação:

$$K_{OW} = \frac{\text{concentração na fase n-octanol}}{\text{concentração na fase aquosa}} \quad (6)$$

O coeficiente de partição n-octanol-água é um parâmetro muito importante nos estudos relacionados ao destino de moléculas orgânicas no ambiente. O  $K_{OW}$  tem relação com a solubilidade em água, com o coeficiente de partição solo/solução, com o fator de retenção em cromatografia líquida de fase reversa e com o tempo de retenção em cromatografia líquida de alta *performance* HPLC. O transporte de uma molécula de pesticida no solo depende, além de outros fatores, do balanço entre suas propriedades hidrofílicas e lipofílicas, ou seja, facilidade de ligação a diferentes tipos de moléculas. Este balanço é estimado, normalmente, pelo uso do  $K_{OW}$  (PRATA et al., 2003).

Herbicidas lipofílicos com valores de  $\log K_{OW} > 4,0$ , como a TFN que possui  $\log K_{OW} = 5,07$ , tendem a se acumular com facilidade nos materiais lipídicos e na fração orgânica do solo.

### 2.5.2 Propriedades físico-químicas dos solos

O solo é a principal via de transporte e transformação das substâncias pesticidas em solução e/ou suspensão. Na interação solo-pesticida ocorrem os processos de retenção e transferência ou mobilidade dos pesticidas. Das propriedades dos solos destacam-se como influenciadoras desses processos ou mecanismos os seguintes itens:

**Mineralogia:** a gênese dos solos proporciona a diferenciação dos minerais do solo. Os argilo-minerais e os óxidos, em geral, são muito importantes no processo de sorção, devido à sua capacidade de trocar íons e à sua grande superfície específica, o que lhes confere uma forte capacidade de sorção e de troca catiônica (SPOSITO, 1984). Os tipos de argila e os íons acompanhantes intervêm no processo de interação solo-solução, entrando em competição com as moléculas do soluto pelos sítios de sorção. Em solos brasileiros altamente intemperizados, com predominância de argilas do tipo 1:1,



como a caulinita (não-expansível), as cargas de atração podem ser geradas nas bordas do mineral pela dissociação de prótons  $H^+$ , permitindo a sorção de herbicidas catiônicos. Dentre os argilo-minerais mais estudados estão as caulinitas, ilitas, smectitas, vermiculitas e montmorilonitas, que possuem superfície específica e capacidade de troca iônica diferenciadas (SOUZA, 2006).

**Textura:** a proporção argila:silte:areia dos solos, bem como o teor de matéria orgânica, são significativos para a retenção e transporte de pesticidas, pois a fração coloidal representa o potencial reativo do solo (CTC) e influencia na estruturação, distribuição e estabilidade de agregados. A matéria orgânica é agente cimentante e altamente reativa, particularmente com os pesticidas não iônicos (TFN). Assim, influencia diretamente no comportamento dos pesticidas em seu processo interativo com o solo. A depender da gênese e composição mineralógica dos solos, quanto menor for a dimensão das partículas do solo maior a reatividade e retenção de solutos, e menor a condutividade hidráulica e lixiviação.

**Estrutura:** é o arranjo das partículas do solo e influencia o fluxo e transporte dos solutos. É função da textura e da composição mineralógica dos solos. A depender da condição de estruturação do solo, ou seja, da continuidade, tortuosidade e geometria dos poros, e da distribuição dos agregados, ocorre a diferenciação da densidade, porosidade e conseqüente velocidade de fluxo da solução do solo. Há predomínio da difusão em microporos e da convecção em macroporos.

A diversidade desses fatores, juntamente com a capacidade reativa dos coloides do solo, pode conferir variabilidade ao coeficiente de dispersão hidrodinâmico (D) e ao fator de retardamento (R) dos pesticidas.

### **2.5.3 Fatores climáticos e de manejo do solo**

Os fatores climáticos e do manejo dos solos como a umidade (precipitação pluvial e irrigação), temperatura e manutenção de matéria orgânica exercem importante efeito sobre os parâmetros interativos solo-pesticida. Como consequências tem-se a diferenciação da retenção e mobilidade dos pesticidas.

A umidade propicia a ocorrência das reações de biodegradação-oxidação. A taxa e a lâmina de água podem proporcionar escoamento superficial e percolação no perfil do solo (lixiviação), de grande impacto no transporte dos sedimentos e dos pesticidas.

A irrigação ineficiente pode causar elevação do lençol freático, a capilaridade ascender sais e resíduos de pesticidas, ambos frutos da ausência de drenagem, fatores que podem causar a contaminação do perfil agrícola, de águas subsuperficiais e aquíferos confinados.

A mobilidade de pesticidas no solo também é afetada pelo manejo do solo, devido ao incremento ou redução dos teores de matéria orgânica e da fertilidade (CTC) do solo, alterando a retenção e o transporte dos pesticidas. Podem-se citar como práticas agrônômicas que resultem em variação do teor de matéria orgânica do solo o plantio direto, cultivo mínimo, roçagem, adubação verde, dentre outras, e de manejo da fertilidade do solo a adubação corretiva (fosfatagem e calagem) e de produção.

### **2.5.4 Processos de retenção dos pesticidas nos solos**

O processo individual de retenção ou sorção é profundamente complexo, em virtude da heterogeneidade do solo e da sua continuidade com sistemas biológicos, atmosféricos e aquáticos (SILVA; VIVIAN; OLIVEIRA JÚNIOR, 2007). O processo de sorção consiste das ações de:

**Adsorção:** caracteriza-se por um fenômeno temporário no qual uma substância dissolvida se fixa a uma superfície sólida ou líquida, formando camadas moleculares. A fixação ocorre por interação de forças da superfície do adsorvente (solo) e do adsorbato (pesticida) quando as moléculas presentes na fase líquida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente e que tendem a ser compensadas mediante mecanismos de ligação (SOUZA, 2006).

Em função da natureza dessa força, o pesticida pode ser adsorvido ou repulso aos coloides (orgânicos e minerais), causando variação da sua concentração na solução do solo. A adsorção dos pesticidas aos coloides do solo depende de suas características como tamanho, distribuição, configuração, estrutura molecular, funções químicas, solubilidade, polaridade, distribuição de cargas, natureza ácido/base dos pesticidas, e outras, bem como das propriedades dos solos.

As quantidades do pesticida adsorvido aos constituintes do solo são diretamente proporcionais à superfície específica do material coloidal e decrescem, geralmente, com o aumento da temperatura provocado pelo incremento da energia cinética das moléculas. Contudo, a velocidade das reações químicas aumenta com a elevação da temperatura, podendo favorecer, em alguns casos, a adsorção por ligações químicas, principalmente com os constituintes orgânicos do solo. Por isso, os estudos laboratoriais de adsorção são realizados em condições de temperatura constante para se obter as curvas denominadas de isotermas de adsorção, posteriormente abordadas. O processo adsorptivo de pesticidas depende do tempo de equilíbrio entre o material adsorvente (solo) e o adsorvido, o qual varia em função do mecanismo e da velocidade das reações envolvidas, segundo Silva, Vivian e Oliveira Júnior (2007).

A sorção de pesticidas em solos pode ser expressa na forma de coeficientes de distribuição simples. Esses coeficientes representam a relação da

concentração do pesticida sorvido às partículas da matriz do solo em relação à concentração em equilíbrio do pesticida na solução do solo, determinado a partir da mistura de solução aquosa do composto ao solo e depois de o equilíbrio ter sido atingido. O coeficiente de partição -  $K_d$  (eq.7), expressa a massa de pesticida  $S$  (eq. 8) sorvida na massa de solo em relação à concentração em equilíbrio do pesticida na solução. O coeficiente de partição  $K_{OC}$  (eq. 9) expressa a fração do pesticida sorvido ao carbono orgânico, por relacionar o coeficiente de partição ( $K_d$ ) ao percentual de carbono orgânico (BRIGGS, 1981; GORING, 1962). Pode-se também empiricamente correlacionar o coeficiente de partição no carbono orgânico -  $K_{OC}$ , com o coeficiente de partição na matéria orgânica do solo -  $K_{OM}$  (eq.10). O peso da matéria orgânica é 1,724 maior do que o do carbono orgânico. Portanto, o coeficiente  $K_{OC}$  é maior do que  $K_{OM}$  para uma dada substância (FETTER, 1993).

$$K_d = S/C \quad (7)$$

$$S = (C_i - C_e) \cdot v/m \quad (8)$$

$$K_{OC} = (K_d/C) \cdot 1000 \quad (9)$$

$$K_{OC} = 1,724 K_{OM} \quad (10)$$

em que:  $S$  ou  $x/m$  é a quantidade de pesticida  $x$  sorvido ( $\text{mg Kg}^{-1}$ );  $m$  é massa do solo (kg);  $C_i$  é concentração inicial do pesticida na solução e  $C_e$  é concentração em equilíbrio do pesticida na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C$  é o teor de carbono orgânico do solo ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e  $v$  é o volume da solução (L).

Os coeficientes de partição  $K_d$  de pesticidas não-iônicos (TFN por exemplo) podem ser obtidos empiricamente por correlações com o respectivos coeficientes de partição octanol-água -  $K_{OW}$  (eq. 6) e teor de matéria orgânica (%MO), Por exemplo, Briggs (1981) obteve para 70 substâncias uma relação

empírica disposta na eq.10, comprovando que a sorção de pesticidas não-iônicos é estreitamente relacionada à matéria orgânica.

$$K_d = 0,045 \cdot \log K_{OW}^{0,52} \cdot MO \quad (11)$$

**Precipitação:** a formação de precipitados entre as moléculas de herbicidas pode ocorrer pela junção das partículas dos argilominerais com o pesticida por ligações covalentes de alta força ou, ainda, pela formação de uma fase sólida na superfície de uma partícula do solo.

**Absorção:** o termo absorção é usado especificamente quando as moléculas do pesticida são absorvidas pelo sistema radicular e outras partes subterrâneas das plantas.

Sem uma definida separação destas ações, entende-se a retenção de pesticidas do solo pelo termo sorção. A sorção é assumida como a redução da concentração inicial ou aplicada de determinada substância química da solução do solo (KOSKINEN; HARPER, 1990). O retorno da molécula à solução do solo pode ocorrer, buscando atingir um equilíbrio entre a sua concentração sorvida e a da solução do solo, e é denominada dessorção.

**Resíduo-ligado:** quando uma molécula de pesticida encontra-se sorvida aos coloides, dependendo da energia e do mecanismo da ligação, pode se apresentar em forma não disponível, não trocável. Isto é, uma forma que não está em equilíbrio com a solução do solo. Resíduo-ligado é definido como sendo o composto que persiste no solo, planta ou animal, na forma de molécula original ou de seus metabólitos, após extrações que não alterem significativamente a natureza da molécula nem a estrutura da matriz.

Uma proporção significativa das moléculas de pesticidas aplicada à agricultura permanece no solo como resíduo-ligado, sendo que a matéria orgânica é a principal responsável pela formação desses resíduos (GEVAO;

SEMPLE; JONES, 2000). Além da ligação química, os pesticidas são fortemente retidos pelas frações húmicas por um processo que envolve, provavelmente, sorção às superfícies externas e penetração nos vazios internos das substâncias húmicas e/ou dos microagregados argilo-húmicos com arranjo estrutural tipo peneira. Essa penetração, provavelmente, se dá por difusão física numa fase mais lenta da cinética de sorção (REGITANO et al., 2002). Devido ao seu alto potencial de sorção em carbono orgânico ( $K_{OC}$ ), a TFN não apresenta potencial de lixiviação abaixo dos primeiros 15 cm da superfície do solo, e que 43% da TFN remanescente das aplicações chegam a formar resíduos ligados, além de mais de 10 metabólitos.

Em alguns casos, parte dessa fração ligada do pesticida pode retornar à solução do solo, sendo esse processo conhecido como remobilização (LAVORENTI, 1997).

### **2.5.5 Mecanismos de sorção dos pesticidas**

O modo como as moléculas dos pesticidas orgânicos se ligam a outros elementos e superfícies das partículas em diferentes ambientes é denominado na literatura científica como mecanismo de ligação, e corresponde às reações de sorção das moléculas. Vários mecanismos de ligação podem ocorrer simultaneamente com os pesticidas no solo e contribuir para sua sorção. Os principais são os mecanismos físicos, químicos e interação hidrofóbica (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

### **2.5.6 Mecanismos químicos de sorção de pesticidas**

A sorção química se caracteriza por ligações fortes de alta energia e que ocorrem em tempos relativamente curtos. Configuram uma interação química

entre o líquido sorvido e o sólido sorvente e resultam na formação de um composto químico de superfície ou complexo de sorção. Dos mecanismos envolvidos destacam-se:

**Reações de Coordenação:** são representadas pelas ligações covalentes e troca de ligantes. As ligações covalentes podem ser simples, duplas ou triplas. A energia envolvida neste mecanismo de ligação varia de 50 a 110 kcal mol<sup>-1</sup>. Caracterizam-se por compartilhar um par de elétrons, e uma vez formada essas ligações dificilmente se rompem (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003). A troca de ligantes compreende a substituição das funções hidroxilas inorgânicas dos cátions metálicos (Al, Fe) ligados à água pelas funções carboxiladas e hidroxiladas dos compostos orgânicos. Esse mecanismo se assemelha a uma reação de substituição nucleofílica (MARTINS, 1993 citado por SOUZA, 2006).

**Interações por transferência de cargas:** as substâncias húmicas contêm dentro de sua estrutura grupos funcionais deficientes e centros ricos em elétrons. Complexos de transferência de cargas são formados por mecanismos envolvendo doação e recepção de elétrons com pesticidas que possuem propriedades de doador e receptor de elétrons de forma alternada (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

### 2.5.7 Mecanismos físicos de sorção de pesticidas

Define-se a sorção física como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase líquida e na superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas da fase líquida.

A sorção física é caracterizada por envolver baixa energia de sorção (20 kcal mol<sup>-1</sup> ou menos). Muitos agroquímicos e moléculas dipolares são atraídos para as superfícies dessa maneira. Estão incluídas nesta categoria as

forças de van der Waals, as de ligação iônica, as pontes de hidrogênio, as pontes catiônicas e hídricas e as de ligação hidrofóbica.

**Forças de van der Waals:** possuem energia de ligação fraca ( $0,48 - 0,96 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), sendo forças atrativas que se originam pela aproximação de dois átomos ou moléculas. Podem ocorrer devido às seguintes situações: 1) forças dipolo-dipolo, resultante da atração mútua entre dois dipolos permanentes; 2) forças de dipolo induzido-dipolo induzido (dispersão) produzindo momentos dipolares em cada um e; 3) dipolo-dipolo induzido, resultante da atração de um dipolo permanente com o dipolo que ele induz em sua proximidade (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

**Pontes de hidrogênio:** definem-se como a ligação do hidrogênio quando ligado covalentemente a um átomo eletronegativo, normalmente F, O, Cl ou N que pode ser atraído por outro átomo eletronegativo formando uma ponte. As ligações de H possuem polaridade e sua energia de ligação é da ordem de  $20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Troca iônica:** essas reações possuem forças da ordem de  $16,7$  a  $29,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Os solos apresentam balanço negativo de cargas resultante da desprotonação de alguns grupos funcionais da matéria orgânica e dos minerais de argila e das reações de substituição isomórfica dentro da estrutura dos minerais de argila. Pesticidas iônicos têm sorção por troca iônica ou interação eletrostática, ou ainda grupos funcionais ionizáveis às formas catiônicas, como os pesticidas básicos (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

### 2.5.8 Interação hidrofóbica solo-pesticidas

Também denominada partição hidrofóbica, expressa a afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo devido à sua baixa afinidade pela solução do solo. Essa interação é referenciada pelo  $K_{OW}$  da molécula e tipo e



teor de matéria orgânica do solo, e é representativa da sorção de pesticidas hidrofóbicos, não iônicos (KOSKINEM; HARPER, 1990). A TFN é altamente lipofílica e se enquadra nesse grupo.

## 2.6 Processos de transformação dos pesticidas nos solos

As alterações moleculares passíveis de ocorrer com os pesticidas devido às ações envolvendo os componentes do meio configuram-se, sob as formas bióticas ou abióticas, em sua transformação no ambiente. As transformações abióticas ocorrem quando as reações não são enzimáticas, e sim ocasionadas por espécies ou funções moleculares reativas ou outros componentes não-vivos do meio, e bióticas quando os pesticidas sofrem transformações ocasionadas por ações metabólicas da microbiota do solo.

O processo completo de degradação de uma molécula orgânica resulta em CO<sub>2</sub>, água, íons minerais e energia, e denomina-se mineralização. Quando o processo é parcial denomina-se metabolização, gerando-se subprodutos chamados metabólitos, de menor potencial de toxidez ou, em alguns casos, maior potencial tóxico (PRATA et al., 2005).

Os processos abióticos correspondem às seguintes transformações químicas:

**Hidrólise (alcalina e neutra):** uma molécula orgânica RX reage com a água formando uma nova ligação carbono-oxigênio e rompendo uma ligação carbono-X na molécula original.



A contribuição desse processo e de outros abióticos na transformação dos pesticidas é de difícil quantificação devido a complexidade do sistema. No

solo e na água ela é influenciada pelo pH e temperatura. O processo de hidrólise é fortemente catalisado pelos mecanismos de sorção dos pesticidas (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003). A condição lipofílica da TFN somada a sua baixíssima solubilidade em água ( $S_w = 0,22$  ppm) conferem naturalmente provável resistência à hidrólise, mesmo que em constante e elevada umidade do bulbo úmido, condição de sua aplicação em GSS, preventiva à intrusão radicular.

**Oxirredução:** o estado de redox, em função dos valores de Eh (potencial de eletrodo em mV) classifica e define o estado de oxidação/redução do meio. Valores de  $400 < Eh < 800$  indicam um meio fortemente oxidado;  $200 < Eh < 400$  indicam o meio moderadamente oxidante;  $-50 < Eh < 200$  como moderadamente redutor;  $-200 < Eh < -50$  como redutor; e  $-400 < Eh < -200$  como fortemente redutor.

Como a oxirredução é um processo de degradação muito afetado pela luz (fotooxidação) e enzimas dos solos deve-se levar em consideração a condição e os objetivos do presente estudo da TFN, que são da aplicação em subsuperficialidade preventiva à intrusão radicular, o que exclui a luz solar do processo, bem como a microbiota reduzida (menos enzimas no meio). Entretanto, o meio aquoso do bulbo úmido do GSS onde a TFN se situará facilitará a ocorrência do processo oxirredutivo, com possíveis valores de Eh variando em torno de 800 (oxidação) a -400 mV (redução), segundo Wolfe et al. (1986 citados por LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

**Fotodegradação:** também denominada fotólise, expressa a ação da luz como catalisador de reações químicas como hidrólise e oxirredução com metabólitos semelhantes aos dos processos enzimáticos. O efeito da energia radiante com comprimento de onda entre 290 e 450 nm causa reação fotoquímica e promoção de quebra molecular de muitos pesticidas, principalmente na superfície das folhas (PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 1994).

A fotodegradação é função também da natureza do pesticida, do tempo de exposição, da natureza do meio e do solvente, do pH e da presença da água e de fotossensibilizadores de maior ação. A TFN é fotossensível em aplicação pré-plantio incorporado (PPI), mas em aplicação no GSS praticamente anula-se essa ação de transformação/degradação.

Os processos bióticos de transformação das moléculas pesticidas nos solos ou biodegradação ocorrem extra ou intracelularmente promovidos pela microbiota do solo pela secreção de enzimas, por meio de uma série de reações como oxirredução, hidrólise, desalquilação, descarboxilação, hidroxilação, metilação e desalcoilação. Segundo Prata et al. (2000), são eles:

- a) Catabolismo: quando o pesticida serve como fonte de energia e de nutrientes para a microbiota degradadora;
- b) Cometabolismo: quando o pesticida é degradado por reações metabólicas, mas não serve como fonte energética para a microbiota degradadora;
- c) Polimerização: quando a molécula original do pesticida ou de seus metabólitos se combina com um dos compostos naturais do solo, geralmente tornando a molécula mais polar e hidrolisável;
- d) Acúmulo: ocorre quando uma molécula é incorporada ao microorganismo sem que seja transformada;
- e) Efeitos secundários da atividade microbiana: o pesticida é transformado em decorrência de alterações no pH, potencial redox, promovidas pela atividade da microbiota.

A transformação ou degradação quando incompleta ou parcial denomina-se dissipação, e simboliza a fração da molécula de pesticida degradada por meio dos processos de mineralização, metabolização, formação de resíduo ligado, absorção e transporte. Utiliza-se o índice de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) para expressar o tempo em que 50% da quantidade aplicada da molécula se

dissipa no solo. A TFN tem  $t_{1/2} = 60$  a 240 dias em aerobiose e em anaerobiose  $t_{1/2} = 7$  a 94 dias (EXTOXNET, 2010; JURY; GHODRATI, 1987; SIMPSON; RUDDLE, 2002; STORINO; MONTEIRO, 1994; VORIS; CATALDO; RUSKIN, 1988; WEBER, 1990).

## 2.7 Mecanismos de transporte dos pesticidas nos solos

Os mecanismos de transporte dos pesticidas nos solos são o de lixiviação (movimento vertical), volatilização e de escoamento superficial. No caso da aplicação da TFN pelo GSS a lixiviação é a forma mais provável de seu transporte.

**Lixiviação:** é a principal forma de transporte das moléculas pesticidas não voláteis e solúveis em água percolando pelo perfil do solo em um fluxo de massa ou processo convectivo, sob um diferencial de potencial hídrico. O nível de sorção de um pesticida às partículas do solo determina a sua taxa de movimento em relação ao movimento da água. Quanto menor a sorção dos pesticidas no solo maior será sua proporção na solução do solo e, portanto, maior será sua mobilidade potencial (CASTRO, 2005). A quantidade de substâncias pesticidas que permanece dissolvida na solução percolante do solo aumenta à medida que a quantidade acumulada no solo se aproxima da sua capacidade de retenção (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992). A capacidade do solo em reter as substâncias pesticidas é limitada. Se a fonte de contaminação tiver alimentação contínua, a taxa de retenção tende a diminuir com o tempo, podendo chegar a ser nula. Neste momento, o solo atingiria sua capacidade de retenção (SILVA; VIVIAN, 2008).

Os fatores determinantes desse processo são a solubilidade da molécula, a textura e a estrutura do solo e o índice pluviométrico da região. Há uma

constante preocupação ambiental de que esse processo carregue moléculas de pesticidas lixiviáveis para aquíferos e os contamine.

Apesar da TFN ser pouco lixiviável em função de sua baixa solubilidade, existe a possibilidade dela se movimentar no perfil como resíduo ligado, associada a macromoléculas orgânicas solúveis como, por exemplo, os ácidos fúlvicos da matéria orgânica. A transferência de uma substância pesticida para a fase sólida durante o fluxo provoca redução da velocidade da frente de contaminação em relação à velocidade do fluido, resultando em um fenômeno denominado retardamento da frente de contaminação (SILVA; VIVIAN, 2008).

Dos parâmetros utilizados em modelos matemáticos para descrever o transporte de solutos nos solos nas pesquisas de lixiviação em colunas de solo (deslocamento miscível) pode-se ressaltar o fator de retardamento (R), que representa o efeito da sorção da matriz do solo (interação do produto com a fase sólida do solo) no retardo da lixiviação do soluto e o coeficiente de dispersão hidrodinâmico (D), que representa a soma ou a ocorrência concomitante dos processos de convecção, difusão e dispersão dos solutos (descrição no tópico 2.9) alterando a mobilidade do soluto.

**Volatilização:** tendência de um pesticida a mudar da fase sólida para a fase líquida e desta para gasosa devido à energia da molécula. É comumente referenciada pela pressão de vapor ( $P_v$ ) e constante de Henry ( $K_H$ ). Outros fatores como entalpia de vaporização da molécula, coeficiente de partição entre a atmosfera e qualquer outra fase e fluxo de massa de ar influenciam o transporte dos pesticidas dispersos na atmosfera. A TFN é muito volátil ( $K_H = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $P_v = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mmHg}$ ), entretanto, na condição da aplicação por GSS as perdas por volatilização não parecem ser significativas.

**Escoamento superficial:** o escoamento superficial das águas de chuvas ou irrigação acarreta carregamento de sedimentos e de pesticidas neles sorvidos. A concentração do pesticida e a distância percorrida são influenciadas pelas

propriedades físico-químicas dos solos e dos pesticidas, topografia, precipitação, cobertura vegetal e outros. Esse transporte não é tão previsível quanto a lixiviação, que se baseia nas propriedades físico-químicas dos pesticidas, pois ele pode ocorrer com os pesticidas, tanto sorvidos quanto livres na solução do solo. Esse tipo de transporte não parece ocorrer para a TFN para as condições de aplicação em GSS.

## **2.8 Metodologia experimental de avaliação da sorção e mobilidade de pesticidas nos solos**

Os métodos experimentais de avaliação da sorção e mobilidade de pesticidas mais utilizados em pesquisas são o Método Batch (ou batelada) e Deslocamento Miscível (DM) em colunas de solo e lisímetros. Os resultados de sorção de pesticidas utilizando-se o método Batch são expressos pela cinética de sorção, que avalia a sorção dos pesticidas nos solos em uma faixa de tempo e permite a conclusão de um tempo mínimo e suficiente para ocorrerem as reações, e pela elaboração das isotermas de sorção que expressam graficamente a relação entre a massa do pesticida sorvida por massa de solo em variações crescentes das concentrações empregadas nas soluções, em tempo de reação pré-definido na cinética de sorção, sob temperatura constante, assumindo-se que o equilíbrio entre fases foi atingido.

Já a técnica do DM também avalia a dinâmica de sorção de pesticidas e seus resultados são expressos por curvas de eluição que indicam para um pré-determinado volume de fluxo de solução (relativo a unidade de porosidade total da coluna), a massa de pesticida deslocada em relação a uma concentração inicial da solução, além de fornecer por meio de modelos matemáticos, os parâmetros  $D$  (coeficiente de dispersão hidrodinâmico), o  $R$  (fator de

retardamento) e o  $K_d$  (coeficiente de partição). Essa técnica é a que mais se aproxima da condição de campo (ARANTES, 2005).

### 2.8.1 Sorção

A sorção pode ser realizada pelo método “Batch” ou de Batelada, que visa promover o contato entre a molécula do pesticida e o solo por meio de agitação, com uma relação solo-solução pré-determinada, com posterior centrifugação para separação das fases e, em seguida, análise cromatográfica da concentração do pesticida remanescente na fase líquida, ou seja, sua massa não sorvida. Esta técnica pressupõe um equilíbrio químico rápido entre a matriz e a solução do solo, ou seja, considera a sorção de pesticidas um fenômeno instantâneo. O tempo de reação adotado é baseado em estudos anteriores da cinética de sorção, nos quais esse provável equilíbrio seria alcançado num período de 24 a 48 horas (SOUZA, 2006).

O método “Batch”, entretanto, apresenta algumas limitações: a) quantidade sorvida é determinada pela diferença entre a concentração inicial e a de equilíbrio; se a sorção for baixa essa diferença será pequena em relação ao erro analítico e a medida da sorção será imprecisa; b) a relação solo-solução varia de 1:5 a 1:20, muito diferente das condições de campo e não representa, portanto, as condições reais de reação do solo; c) a agitação durante certo tempo promove a dispersão das partículas de solo, o que aumenta a superfície de contato solo-solução e pode superestimar a capacidade de sorção do solo e, d) equilíbrio lento das fases na sorção com substâncias húmicas (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

Os resultados de sorção obtidos por este método são ajustados em gráficos designados como isotermas de sorção, que representam a relação entre a quantidade do composto sorvido em uma massa de solo, a partir de soluções de

várias concentrações, e a quantidade remanescente de pesticida em equilíbrio nessas soluções depois de um tempo pré-determinado pela cinética de sorção para se atingir o equilíbrio, a uma temperatura constante. Quanto menor o valor de  $K_d$  maior a proporção do composto na solução do solo e, portanto, maior a possibilidade de degradação e lixiviação (BRIGGS, 1981; GORING, 1962).

A forma das isotermas depende da interação adsorbato-adsorvente e tem sido classificada em quatro tipos: a) Tipo S – expressa uma adsorção cooperativa, na qual a interação adsorbato-adsorbato é mais forte que a interação adsorbato-adsorvente. A adsorção inicial é baixa e eleva à medida que a quantidade da substância adsorvida aumenta, por exemplo, a sorção do cobre; b) Tipo L (Langmuir) – indica alta afinidade ente o adsorbato e o adsorvente e geralmente corresponde a uma quimiossorção, por exemplo, a sorção do fósforo; c) Tipo C (Freundlich) – expressa uma constante afinidade do adsorbato com o adsorvente, normalmente observada somente à baixa adsorção; e d) Tipo H – expressa a interação adsorbato-adsorvente muito forte, não ocorrendo com moléculas orgânicas, pois poucas formam ligação iônica ou covalente forte com coloides do solo (MCBRIDE, 1994), por exemplo, o cádmio. No Gráfico 3 estão representados graficamente os tipos mais importantes.

Isotermas de sorção, como a de Freundlich, expressam a relação entre a quantidade de soluto sorvida e o remanescente em solução na condição de equilíbrio. Sugere uma constante afinidade das moléculas do adsorbato para com o adsorvente e pode ser escrita como:

$$S = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (13)$$



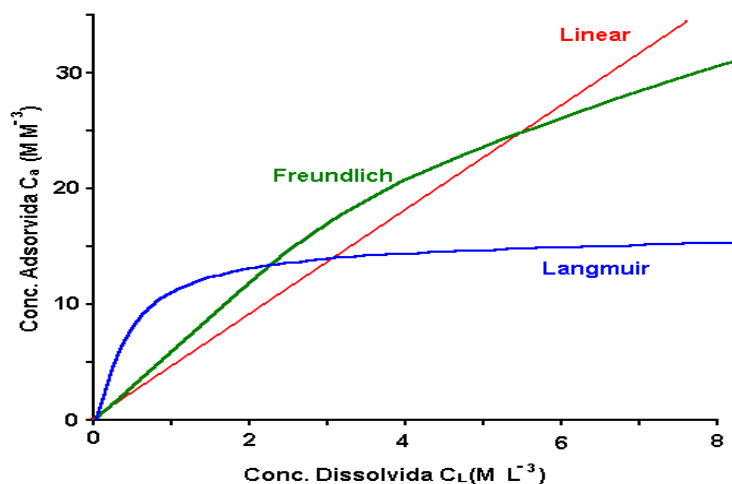


Gráfico 3 Tipos de isothermas de adsorção  
 Fonte: Jury, Gardner e Gardner (1991)

em que:  $S$  é quantidade do pesticida sorvido ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do pesticida na solução de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), e  $K_f$  e  $n$  são constantes de ajuste. Quando  $n=1$ ,  $K_f = S/C_e$ , e  $K_f = K_d$  expressam o coeficiente de distribuição ou partição do produto entre a fase sólida e a solução (LIMA, 2004). Para ajustar os resultados da sorção à equação linearizada de Freundlich utiliza-se:

$$\log S = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (14)$$

Os coeficientes de adsorção  $K_d$ ,  $K_f$ ,  $K_{OC}$  e  $K_{OM}$  são utilizados como parâmetros de entrada em modelos de simulação do transporte de pesticidas e em modelos “screening” (GUS e GSI), que classificam as moléculas de acordo com a sua mobilidade e sorção no solo (WAGENET; RAO, 1990).

Como exemplo de classificação dos solos quanto à capacidade de sorção dos pesticidas, utilizando como indicador os coeficientes de sorção, pode-se citar a tabela do IBAMA (Tabela 1).

Tabela 1 Classificação dos solos quanto à capacidade de sorção dos compostos, baseado no coeficiente de Freundlich ( $K_f$ )

$K_f$	Classificação
0 - 24	Baixa
25 - 49	Média
50 - 149	Grande
> 150	Elevada

Fonte: IBAMA (1990)

Os principais produtos classificados como geradores de risco de contaminação compõem um grupo com características próprias, associando valores de  $K_{OC}$  menores que 400, com ocorrência mais acentuada nos principais cultivos econômicos, solos com menores teores de matéria orgânica, regiões de maior intensidade agrícola e maiores taxas de ocupação agrícola dos solos (CASTRO, 2005).

Christoffoleti e Ovejero (2009), Dores e Delamonica-Freire (2001) e Filizolla et al. (2005) citam a classificação de herbicida segundo sua força de sorção à matéria orgânica ( $K_{OC}$ ). Segundo Gleber e Spadotto (2004): muito forte -  $K_{OC} > 5000$ , forte -  $K_{OC}$  entre 600 e 4999, moderada -  $K_{OC}$  entre 100 a 599 e fraca -  $K_{OC}$  entre 0,5 a 99. A TFN se insere na classe muito forte ( $K_{OC} > 6400$ ).

O efeito do tempo sobre a sorção dos pesticidas nos solos é importante.

A velocidade e a diferenciação de etapas ou fases em que se processam os mecanismos de sorção são denominadas de cinética de sorção. Para os estudos de mobilidade de solutos e contaminação ambiental trata-se de uma relevante informação. É uma etapa inicial e fundamental da metodologia dos testes laboratoriais de pesquisa de sorção de diferentes pesticidas e solos, porque analisa a variabilidade temporal de efetiva e conclusiva reatividade dos envolvidos. Fornece o tempo mínimo necessário de contato soluto-partículas

sólidas para consecução das reações e, assim, sejam abreviadas as pesquisas laboratoriais.

A cinética de sorção dos pesticidas varia com a natureza e concentração do pesticida, com as propriedades físico-químicas do solo (matéria orgânica, mineralogia da argila e mecanismos químicos das reações), massa do solo e temperatura ambiente. Pode ocorrer em duas fases:

- a) a primeira fase é rápida e referente ao tempo em que a molécula é sorvida à superfície dos coloides em função das interações hidrofóbicas estabelecidas com as substâncias orgânicas;
- b) a segunda fase da reação é lenta e referente à difusão das substâncias pesticidas para as húmicas, o que pode gerar a sorção irreversível de fração do pesticida denominado resíduo ligado (REGITANO et al., 2002).

Para estudar a cinética de sorção pode-se adotar o procedimento usual do método “Batch” anteriormente explicado, porém com tempos de agitação menores, a partir de minutos e se estender por 2 a 4 dias, a fim de se englobar as duas fases em função das características da molécula pesticida em análise.

Adota-se uma concentração do pesticida representativa dos objetivos do estudo, podendo-se realizar a cinética para mais de uma concentração. Posteriormente centrifuga-se, filtra-se e analisa-se a concentração do pesticida remanescente na solução.

É válido ressaltar que em condição de campo (manejo da irrigação) o índice de precipitação e a umidade residual podem induzir fluxo (saturado ou não saturado) e diluições da solução do solo diferentes das preconizadas nas simulações das pesquisas e, por conseguinte, alteração dos tempos de reação e fases diferenciadas daquelas obtidas em condições laboratoriais e assim provocar simulação errônea. Pode-se citar, por exemplo, os pesticidas aplicados

na quimigação de sistemas localizados (bulbo úmido de reduzida dimensão), quando o fluxo de massa acentuado carrega rapidamente um soluto de baixa sorção para seus bordos. Seria desejável que se fizesse o fracionamento da lâmina (pulsos), e/ou se induzisse uma deficiência de umidade suficiente para proporcionar menor dimensão de bulbo e/ou ocasionar sítios de sorção vagos. A baixa hidratação das partículas incrementaria a sorção rapidamente.

### **2.8.2 Deslocamento miscível**

O método do deslocamento miscível (DM) ou fluxo em colunas é utilizado para avaliar a lixiviação e redistribuição de pesticidas em solos, possibilitando os estudos das interações químicas e físicas envolvidas no processo do transporte ou mobilidade dos pesticidas (NIELSEN; BIGGAR, 1962).

O método consiste em fluir uma solução pesticida de concentração conhecida em uma coluna de solo geralmente de pequeno comprimento (5 a 10 cm) e diâmetro (4 a 5 cm), e percolá-la em poucos volumes unitários de poros ( $V = \text{porosidade da coluna}$ ), normalmente em número de 4 a 10  $V$ , conforme a hidrofobicidade do pesticida. Essa relação do volume da solução deslocada com o volume poroso da coluna se faz importante devido à massa do produto (concentração), cinética e ao contato (exposição de superfície), parâmetros influentes na reação entre as fases aquosa e sólida e componentes das equações de ajuste dos modelos matemáticos de transporte de solutos.

O movimento da solução pesticida do ponto onde se insere no topo da coluna até a saída da coluna é rápido devido ao pequeno volume da porosidade da coluna. Coleta-se na saída da coluna frações da solução eluente em frascos, em volumes proporcionais ao volume poroso e analisa-se a sua concentração em cromatógrafo. O processo de sorção de um soluto reativo durante o fluxo

provoca um retardo na mobilidade do composto. A sorção no DM é determinada sob condições de fluxo pela estimativa do tempo de residência do pesticida no solo (BARIZON, 2004).

Para se analisar o comportamento e a mobilidade do pesticida em função da variação das concentrações do efluente com o tempo, elabora-se curvas de eluição ou “breakthrough curves” (BTC), representadas com as variações de comportamento dos solutos, como ilustrado nos Gráficos 4 e 5.

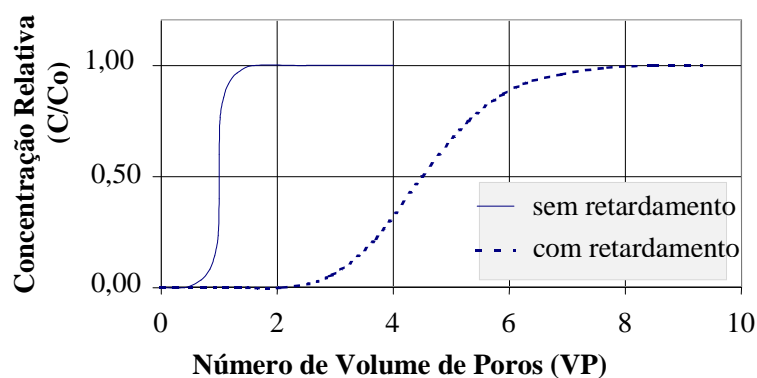


Gráfico 4 Curvas características do transporte de solutos no solo  
Fonte: Coelho et al. (2010)

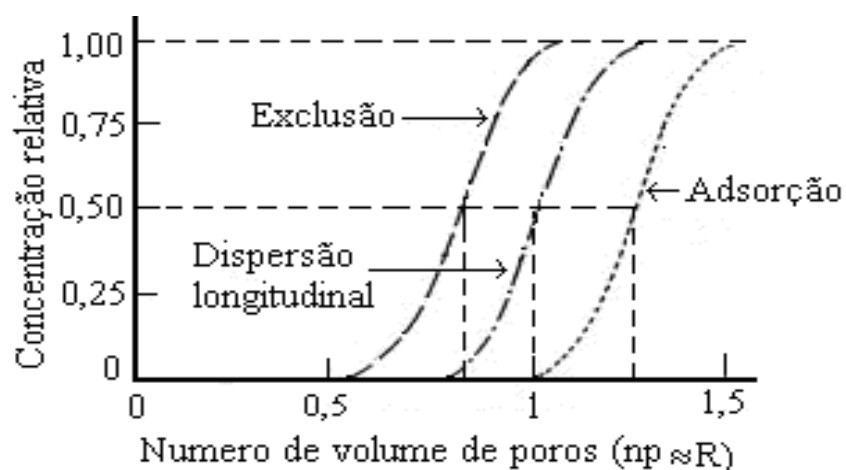


Gráfico 5 Curvas de eluição e tipos de transporte de solutos no solo  
 Fonte: Coelho et al. (2010)

A essas curvas são ajustados modelos matemáticos para explicar o transporte do soluto no solo (MA et al., 2000), apresentados no tópico seguinte. Métodos de análise foram desenvolvidos para melhor ajustar os dados do efluente obtidos experimentalmente com a curva de eluição do modelo dispersivo-convectivo, e com isso determinar os valores  $R$  e  $D$ , parâmetros de transporte de solutos a serem apresentados no tópico seguinte.

Podem-se citar os mais importantes: Método por Tentativa e Erro, Método da Inclinação da Curva de Eluição e o Método dos Quadrados Mínimos (GENUCHTEN; WIERENGA, 1986). O programa CXTFIT, cuja sigla expressa “ajuste de concentração versus tempo”, desenvolvido por Parker e Genuchten (1984), fornece pelo método dos mínimos quadrados a solução da equação de transporte, com excelentes ajustes (JAYNES; RICE, 1993), disponível na versão 2.0 (TORIDE; LEIJ; GENUCHTEN, 1995). O programa permite a determinação dos parâmetros envolvidos na equação que rege o transporte de solutos no solo ( $R$ ,  $D$  e  $K_d$ ).

O coeficiente de retardamento R também pode ser obtido relacionando-se o valor de  $K_d$  de experimentos de sorção, densidade do solo ( $\rho_g$ ) e conteúdo de água do solo ( $\theta$ ):

$$R = 1 + \frac{\rho_g K_d}{\theta} \quad (15)$$

Geralmente na técnica do DM o comportamento dos solutos se deve a processos envolvendo não equilíbrio de reações no transporte e na sorção, considerando-se a difusão das moléculas do pesticida para o interior dos agregados do solo e das substâncias húmicas (BARIZON, 2004; BRUSSEAU; RAO, 1989, 1991). O retardo na mobilidade do composto implica em distribuição assimétrica e, na maioria dos casos, um prolongamento posterior ao pico da curva indicando cinética lenta de sorção.

A sorção sob a condição de não equilíbrio durante o transporte de pesticidas é condicionada ao meio. A taxa de fluxo é um fator de grande importância. Quando a taxa de fluxo é alta, o tempo de residência da molécula no solo é reduzido, com isso também se reduz o tempo de contato do soluto com a matriz do solo, resultando na redução da sorção sob condições de equilíbrio.

As curvas de eluição geradas na menor taxa de fluxo são bem ajustadas por modelos que consideram a sorção sob condição de equilíbrio. As curvas de eluição obtidas com maior taxa de fluxo são melhor ajustadas utilizando modelos que incluem a sorção em não equilíbrio. Possivelmente, na menor taxa de fluxo o maior tempo de contato dos pesticidas com a matriz do solo permite o estabelecimento do equilíbrio químico (BARIZON, 2004).

## **2.9 Modelos matemáticos aplicados ao transporte de solutos**

Os modelos matemáticos têm surgido como ferramentas viáveis na simulação e avaliação do destino e do comportamento de determinada substância química em ambientes geo-hidrológicos. Esses modelos se compõem por vários submodelos onde cada um descreve um processo que afeta a lixiviação do pesticida no solo. Três diferentes níveis de submodelos podem ser identificados sendo que o primeiro engloba os submodelos que calculam o fluxo de água no solo, enquanto o segundo nível engloba os submodelos que utilizam o cálculo do fluxo de água no solo para estimar a taxa de transporte do soluto, e o terceiro é formado por submodelos adicionais para descrever a transformação do pesticida (SCORZA JÚNIOR et al., 2000).

Para classificação desses modelos pode-se distingui-los em determinísticos e estocásticos (probabilísticos). Os determinísticos têm como variáveis um único valor e como resultado um único valor numérico. Os estocásticos são constituídos por uma ou mais variáveis, do tipo aleatória, e são descritos por uma distribuição de probabilidade. Neste caso, as variáveis são representadas por uma simulação. Entretanto, alguns pesquisadores admitem que para descrição efetiva dos fenômenos há necessidade de junção de ambos. Na opinião de outros pesquisadores os modelos estocásticos descrevem de modo mais complexo e real os fenômenos porque permitem a introdução de variáveis aleatórias, e assim obtêm resultados médios da concentração de pesticidas ao longo do perfil do solo (SCORZA JÚNIOR et al., 2000).

Os solutos podem se deslocar no solo por convecção, difusão molecular e dispersão. Os fatores que intervêm no mecanismo de transporte são: a porosidade do solo, regime hídrico, lâmina d'água, propriedades físico-químicas dos solos, adsorção, presença de outras moléculas e da matéria orgânica,



interações biológicas, propriedades físico-químicas dos compostos e as práticas culturais (CORRÊA, 1996; SOUZA, 2006).

O transporte convectivo ou fluxo de massa  $J_{mo}$  refere-se ao movimento passivo do soluto com a água (GENUTCHTEN; WIERENGA, 1986):

$$J_{mo} = qC \quad (16)$$

em que:  $q$  é o fluxo volumétrico ( $L^3 L^{-2} T^{-1}$ ) e  $C$  a concentração do pesticida na fase líquida do solo ( $M L^{-3}$ ).

A difusão  $J_d$  é o movimento de moléculas e íons em solução em função de gradiente de concentração (GENUTCHTEN; WIERENGA, 1986):

$$J_d = -\theta D_{mo} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (17)$$

$$D_{mo} = D_o \tau \quad (18)$$

em que:  $\theta$  é a unidade volumétrica do solo ( $L^3 L^{-3}$ ),  $D_{mo}$  é o coeficiente de difusão molecular no solo ( $L^2 T^{-1}$ ),  $D_o$  é o coeficiente de difusão ( $L^2 T^{-1}$ )  $\tau$  é a tortuosidade (0,3 a 0,7) e  $x$  a distância percorrida pelo produto (L).

O transporte do pesticida por dispersão  $J_h$  ocorre como consequência de variações no fluxo entre poros do solo, ocorrendo somente com o movimento da água (GENUTCHTEN; WIERENGA, 1986):

$$J_h = -\theta D_{me} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (19)$$

$$D_{me} = \lambda v^n \quad (20)$$

em que:  $D_{me}$  é o coeficiente de dispersão mecânica,  $\lambda$  é a dispersividade e  $v$  a velocidade real de água no solo ( $v = q/\theta$ ). O expoente  $n$  é um coeficiente empírico próximo de 1,0. A dispersividade para o mesmo solo é maior naquele com estrutura indeformada do que no com estrutura deformada. Geralmente,

assume-se que este coeficiente aumenta com o aumento da velocidade da solução no poro (CORRÊA, 1996).

Segundo Bear (1972), a mistura mecânica é decorrente da dispersão em canais individuais da variação das velocidades médias em diferentes canais devido às variações das dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo e do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais.

Tratando-se de fluxo em meios porosos, o processo de difusão molecular não pode ser separado do processo de dispersão mecânica. Estes dois processos se combinam para definirem o coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $D_h$ ), que expressa a resultante da influência dos coeficientes de dispersão hidrodinâmica longitudinal e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal. A influência relativa da expressão de cada um desses componentes na dispersão hidrodinâmica pode ser obtida utilizando o número de Peclet.

O número de Péclet ( $Pe$ ) é um parâmetro adimensional utilizado para determinar qual mecanismo (convecção-dispersão ou difusão) domina o processo de transferência de solutos (ROTH, 1996). Em nível macroscópico o número de Péclet é dado por:

$$Pe = vL/D \quad (21)$$

em que  $L$  é o comprimento característico da coluna de solo,  $D$  é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [ $L^2 T^{-1}$ ] e  $v$  é a velocidade da água nos poros [ $LT^{-1}$ ].

Thomé e Knop (2010) definem de outro modo o número de Péclet:

$$Pe = vL.d/D_o \quad (22)$$

em que  $vL$  é a velocidade vertical [ $LT^{-1}$ ],  $d$  é o diâmetro médio das partículas de solo [ $L$ ] e  $D_o$  é o coeficiente de difusão [ $L^2 T^{-1}$ ]. O transporte de solutos pode ser classificado em função do número de Péclet: para valores de

$Pe < 0,01$  o transporte é considerado difusivo. Se o valor de  $Pe$  se situa entre 0,01 e 50 há domínio do fluxo difusivo e convectivo, e para valores de  $Pe > 50$  o transporte é predominantemente convectivo.

Em função da similaridade entre difusão e dispersão, os coeficientes  $D_{mo}$  e  $D_{mc}$  são frequentemente considerados aditivos e ao resultado dá-se o nome de coeficiente de dispersão hidrodinâmica (CORRÊA, 1996):

$$D = D_{mo} + D_{mc} \quad (23)$$

Combinando as equações (16), (17), (19) e (23), obtém-se a equação para o fluxo de solutos no solo (J):

$$J = qC - \theta D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (24)$$

Por outro lado, o balanço de solutos no solo, em uma dimensão, é regido pela equação de continuidade:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C_t}{\partial t} \quad (25)$$

em que  $C_t$  é a concentração total de soluto no solo, sendo igual à soma do soluto na água mais soluto nos sólidos:

$$C_t = \theta C + \rho S \quad (26)$$

em que  $\theta$  é o valor da umidade de solo ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ );  $C$  é a concentração de soluto na água;  $\rho$  é a densidade do solo ( $\text{g cm}^{-3}$ );  $S$  é a quantidade do pesticida sorvida no solo ( $\text{g g}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (dias).

Derivando a equação (24) em relação a  $x$ , igualando o resultado à equação (24) e acrescentando os termos referentes à degradação do pesticida, obtém-se a equação de transporte (CORRÊA, 1996; SOUZA, 2006):

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} + \mu_1 \quad (27)$$

em que  $\mu_1$  é o termo referente a degradação do pesticida [ $M L^{-3} T^{-1}$ ].

### 2.9.1 Modelo convectivo-dispersivo com equilíbrio de sorção (CDE)

O transporte unidimensional de solutos por convecção-dispersão num meio poroso homogêneo, com fluxo permanente e conteúdo de água uniforme, para solutos com equilíbrio de sorção linear ( $S = K_d C_e$ ) e que não apresentam degradação (BARIZON, 2004; CORRÊA, 2005; PRATA, 2002), pode ser descrito por:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (28)$$

### 2.9.2 Modelo convectivo-dispersivo com não-equilíbrio de sorção “Two-site/Two-region”

Os modelos que consideram a ocorrência de pelo menos duas fases no processo de sorção parecem ajustar melhor as curvas de eluição de pesticidas. Esta representação pode ser relacionada a processos químicos (sítios de sorção diferentes no solo), processos físicos (matriz do solo consistindo de regiões móveis e imóveis), segundo Kookana, Aylmore e Gerritse (1992). O não equilíbrio físico, referente ao transporte, está relacionado à heterogeneidade macroscópica (macroporos, estratos anisotrópicos). Já o não equilíbrio referente à sorção é principalmente atribuído à difusão intrapartícula e à difusão no interior de moléculas de substâncias húmicas (BRUSSEAU; JESSUP; RAO, 1991).

### 2.9.2.1 Modelo convectivo-dispersivo com não-equilíbrio de sorção para duas regiões de água, móvel-imóvel (CDE – MIM)

O modelo de convecção-dispersão, CDE, admite a existência de duas regiões de água (móvel e imóvel) e considera que a quantidade de soluto seja dividida entre si (PRATA, 2002; SOUZA, 2006). A sorção em ambas as regiões, dinâmica e estática, é assumida como linear e reversível e pode ser descrita pelas equações 29 e 30:

$$S_m = K C_m \quad (29)$$

$$S_{im} = K C_{im} \quad (30)$$

em que os subscritos  $m$  e  $im$  representam as fases dinâmicas (móvel) e estática (imóvel), respectivamente.

A representação do modelo é dada pela equação:

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + f\rho \frac{\partial S_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + (1-f^*)\rho \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} + \theta_{im} D \frac{\partial^2 C_{im}}{\partial x^2} - \theta_m v \frac{\partial C_m}{\partial x} + \mu_1 \quad (31)$$

em que  $f^*$  a fração de água móvel, e  $(1-f^*)$  a fração de água imóvel. Se o soluto é conservativo e não interativo, as parcelas referentes à  $S_m$ ,  $S_{im}$  e  $\mu_1$  são nulas. Os parâmetros  $D_m$  e  $D_{im}$  da equação são os coeficientes de dispersão hidrodinâmica nas fases móvel e imóvel, respectivamente. O coeficiente da fase imóvel ( $D_{im}$ ) é muito pequeno que pode ser admitido como igual a zero (PRATA, 2002; SOUZA, 2006).

A troca de massa entre as frações móvel e imóvel se faz essencialmente por difusão molecular e é descrita por uma cinética de primeira ordem (SOUZA, 2006):

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1 - f^*) \rho \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (32)$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de massa dentre as duas frações de água (móvel e imóvel).

### 2.9.2.2 Modelo convectivo-dispersivo com não equilíbrio de sorção para dois sítios de sorção ( CDE – Dois sítios de sorção)

O modelo de convecção-dispersão, CDE, admite que o soluto interage com a matriz sólida do solo de forma instantânea ou não, e é representada pelo parâmetro ( $f$ ), que representa a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo e ( $1-f$ ), que representa a fração de sítios de sorção para o qual o equilíbrio só ocorre ao longo do tempo (SOUZA, 2006). Os sítios onde a sorção ocorre ao longo do tempo passam por cinética de primeira ordem e os sítios onde a sorção é instantânea, o fenômeno é regido por um modelo de isoterma qualquer, normalmente o de Freundlich (KOOKANA; SCHULER; AYLMOORE, 1993), e são expressos pelas equações 33, 34 e 35:

$$S_1 = f K_d C \quad (33)$$

$$S_2 = (1-f) K_d C \quad (34)$$

$$S = S_1 + S_2 = K_d C \quad (35)$$

onde  $S$  é a fração adsorvida;  $S_1$  e  $S_2$  são as concentrações sorvidas aos sítios em equilíbrio e em não-equilíbrio, respectivamente, e  $f$  é a fração total de sítios em equilíbrio em relação a não-equilíbrio.

Supondo que o equilíbrio seja instantâneo, tem-se:

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = f K_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (36)$$

Introduzindo uma cinética de primeira ordem reversível para o sítio de sorção  $S_2$  tem-se:

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha[(1-f)K_d C - S_2] \quad (37)$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de massa entre os dois sítios.

Admitindo um regime hidrodinâmico estacionário em meio homogêneo, e supondo que o soluto pode se transformar ou degradar, os termos  $S_1$  e  $S_2$  são incluídos na equação de conservação de massa (eq 27) e obtém-se:

$$\rho \frac{\partial S_1}{\partial t} + \rho \frac{\partial S_2}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} + \mu_1 \quad (38)$$

Substituindo a equação (33) na equação (34), obtém-se o modelo CDE-dois sítios de sorção, que é representado por:

$$\left(1 + \frac{f\rho K_d}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\alpha\rho}{\theta} [(1-f)K_d C - S_2] + \mu_1 \quad (39)$$

### 2.9.2.3 Forma adimensional do modelo convectivo-dispersivo com não equilíbrio de sorção

Os dois modelos são baseados nos processos físicos e químicos e, se aplicados os parâmetros adimensionais listados abaixo, se reduzem à mesma forma adimensional (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; NKEDI-KIZZA et al., 1984; PRATA, 2002; SOUZA, 2006).

Processos físicos

Processos químicos

$$P = \frac{v_m L}{D_m} \quad P = \frac{vL}{D} \quad (40a, 40b)$$

$$C_1 = \frac{C_m}{C_0} \quad C_1 = \frac{C_m}{C_0} \quad (41a, 41b)$$

$$S_2 = \frac{C_{im}}{C_0} \quad S = \frac{S_2}{(1-f)K_d C_0} \quad (42a, 42b)$$

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \quad R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \quad (43a, 43b)$$

$$\beta = \frac{(\theta_m + f\rho K_d)}{(\theta + \rho K_d)} \quad \beta = \frac{[1 + f(\frac{\rho}{\theta})K_d]}{R} \quad (44a, 44b)$$

$$\omega = \frac{(\alpha L)}{(\theta_m v_m)} \quad \omega = \frac{k_2(1-\beta)RL}{v} \quad (45a, 45b)$$

$$\mu_1 = \frac{L(\theta_m \mu_{2,m} + f\rho K_d \mu_{s,m})}{(\theta v)} \quad \mu_1 = \frac{L(\theta \mu_2 + f\rho K_d \mu_s)}{(\theta v)} \quad (46a, 46b)$$

em que os símbolos não definidos previamente são: P = relação entre o transporte convectivo e dispersivo; L = fator de profundidade para a coluna (é considerado como unitário); C<sub>0</sub> = concentração aplicada do soluto; C<sub>1</sub> = C/C<sub>0</sub>; α = coeficiente de Damköhler (relação do tempo de residência hidrodinâmica com as características de tempo de sorção) e μ<sub>1</sub> = constante de primeira ordem de transferência de massa; μ<sub>2</sub> = constante de velocidade de dissipação; μ<sub>s</sub> = constante de transferência de massa para a fase sorvida.



O número de Damköhler ( $\omega$ ) está associado ao coeficiente de transferência de massa; mostra a importância dos fenômenos de transferência com relação à convecção, sobre uma distância  $L$ , sendo escrito como:

$$\omega = \frac{(\alpha L)}{(q)} \quad (47)$$

As equações (30) e (38) são escritas na forma adimensionalizada como:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial t} + (1+f)R \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial z} \quad (48)$$

e as equações envolvendo cinética de troca (equações 32 e 36):

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_2}{\partial t} = \omega(C_1 - C_2) \quad (49)$$

em que  $\beta$  é o coeficiente de partição,  $t$  o tempo;  $z$  a coordenada espacial;  $C_1$  e  $C_2$  concentração nas fases móvel e imóvel (modelo MIM) ou nos dois sítios de sorção (instantâneo ou cinético), respectivamente;  $R$  o fator de retardamento;  $\omega$  o coeficiente de Damköler; e  $Pe$  o número de Péclet.

Nos ensaios de deslocamento miscível em colunas, usualmente com amostras de solos deformadas, não tem sido verificado não-equilíbrio relacionado ao transporte, em virtude da destruição da estrutura natural do solo com o peneiramento e efeitos do empacotamento do solo (NKEDI-KIZZA et al., 1984).

Em experimentos de curta duração, a taxa de degradação do pesticida pode ser considerada zero, o que faz com que não fosse incluído no modelo CDE - dois sítios de sorção a taxa de desaparecimento do pesticida por intermédio do termo  $\mu_1$  (taxa de degradação) (BEIGEL; DI PIETRO, 1999).

Para proposição das soluções analíticas no aplicativo Stanmod 2.0 (SIMUNEK et al., 1999), as condições iniciais de contorno e finais são apresentadas abaixo nas equações 50, 51 e 52, respectivamente. A equação 50 indica que, para qualquer posição, a solução tem concentração inicial zero; a equação 51 expressa que a concentração no início da coluna de solo, em qualquer tempo, é igual a  $C_0$  e; por fim, a equação 52 demonstra que o gradiente de concentração no final da coluna é igual a zero.

Condição inicial	condição de	
$C(z, 0) = 0$	Dirichlet	(50)
Condição de contorno, para $z=0$		
$C(0, t) = C_0$	Cauchy	(51)
Condição final de contorno, para sistema finito ( $z=L$ )		
$\frac{\partial C}{\partial z}(L, t) = 0$	Cauchy	(52)

### 2.10 Absorção radicular dos pesticidas

A absorção radicular é um provável destino nos solos de parte ou fração dos pesticidas aplicados. Corresponde a sua entrada em forma iônica ou não nos espaços intercelulares e interior celular e de organelas celulares das plantas.

Esse processo pode ocorrer por 3 vias: fluxo de massa, interceptação radicular e difusão. Em função da pequena concentração que os pesticidas são aplicados via herbicidação, no caso da prevenção à intrusão radicular, o fluxo de massa se torna o processo predominante. A maioria dos pesticidas sistêmicos aplicados via solo passam por esse processo. A TFN aplicada por GSS tem por objetivo ser absorvida desse modo para atingir seu propósito, que é o de paralisação do crescimento das radículas apenas nas adjacências dos emissores.

A passagem da molécula pesticida da solução do solo ou local de absorção para os pelos radiculares (coifa) e interior da planta denomina-se translocação. Sua entrada na célula através da membrana plasmática pode ser um processo ativo ou passivo, em função de um gradiente favorável de concentração interna/externa do pesticida. De acordo com o grau de hidrofobicidade molecular pode haver difusão do pesticida com substâncias lipídicas para o citoplasma celular, o que provavelmente ocorre com a TFN.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, F. L. de. Cana-de-açúcar: de gota em gota. In: \_\_\_\_\_. **Cana**. São Paulo: Instituto FNP, 2006. p. 227-236.

ALMEIDA, F. S.; RODRIGUES, B. N. **Guia de herbicidas**: recomendações para o uso adequado em plantio direto e convencional. Londrina: IAPAR, 1985. 468 p.

ARANTES, S. A. do C. M. **Sorção de atrazina em solos da Bacia do Rio das Mortes e seu movimento em Latossolo Vermelho Distroférico sob plantio direto e convencional**. 2005. 78 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

ARMAS, E. D. de et al. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 975-982, nov./dez. 2005.

BARBOSA, E. A. A. et al. Sistema radicular da cana-de-açúcar fertirrigada com vinhaça via gotejamento enterrado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 39., 2010, Vitória. **Anais...** Vitória: CONBEA, 2010. 1 CD-ROM.

BARIZON, M. R. R. **Sorção e transporte de pesticidas sob condições de não equilíbrio**. 2004. 107 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2004.

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: Dover, 1972. 764 p.

BEIGEL, D.; DI PIETRO, L. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: influence of nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 63, n. 5, p. 1077-1086, Sept. 1999.

BISHOP, K. C. Industry's perspective on agricultural chemicals in water supply and drainage. In: TOXIC SUBSTANCES IN AGRICULTURAL WATER SUPPLY AND DRAINAGE, 1., 1986, Denver. **Proceedings...** Denver: United States Committee on Irrigation and Drainage, 1986. p. 305-314.

BRIGGS, G. G. Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 29, n. 5, p. 1050-1059, Sept./Oct. 1981.

BROOKS, R. H.; COREY, A. T. Properties of porous media affecting fluid flow. **Journal of the Irrigation and Drainage Division**, New York, v. 92, p. 61-88, 1966.

BRUSSEAU, M. L.; JESSUP, R. E.; RAO, P. S. C. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 25, n. 1, p. 134-142, Jan. 1991.

BRUSSEAU, M. L.; RAO, P. S. C. Influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. **Chemosphere**, Oxford, v. 17, n. 9/10, p. 1691-1706, Sept./Oct. 1989.

\_\_\_\_\_. Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 25, n. 8, p. 1501-1506, Aug. 1991.

BUCKMAN, H. O.; BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 5. ed. Rio de Janeiro: F. Bastos, 1979. 647 p.

CAMPBELL, G. S. A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. **Soil Science**, Baltimore, v. 117, p. 311-314, 1974.

CASAGRANDE, A. A. **Tópicos de morfologia e fisiologia da cana-de-açúcar**. Jaboticabal: FUNEP, 1991. 157 p.

CASTRO, N. R. A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em Latossolo e Argissolo**. 2005. 161 p. Tese (Doutorado em Entomologia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; OVEJERO, R. F. L. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: CP 2, 2009. 72 p.

COELHO, H. M. G. et al. **Transporte de contaminantes em meios porosos saturados**. Disponível em: <<http://www.ens.ufsc.br/labs/Livro%20Prosab/appendice02.doc>>. Acesso em: 30 nov. 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2005. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res\\_conama\\_357\\_05.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res_conama_357_05.pdf)>. Acesso em: 10 fev. 2011.

COOKE, M. C.; SHAW, G.; COLLING, D. C. Determination of solid-liquid partition coefficients (K<sub>d</sub>) for herbicides isoproturon and trifluralim in five UK agricultural soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 132, n. 3, p. 541-552, Dec. 2004.

CORRÊA, M. M. **Mobilidade e retenção do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em colunas de solos de regiões produtoras de batata de Minas Gerais**. 1996. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1996.

COSTA, W. A.; OLIVEIRA, C. A. S.; KATO, E. Modelos de ajuste e métodos para a determinação da curva de retenção de água de um Latossolo Vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 2, p. 515-523, mar./abr. 2008.

COTE, M. C.; CHARLESWORTH, P. B.; THORBURN, P. J. Analysis of soil wetting and solute transport in subsurface trickle irrigation. **Irrigation Science**, New York, v. 22, n. 3, p. 143-156, Nov. 2003.

CRUCIANI, D. E. et al. Comportamento de herbicida em solo de várzea com drenagem subterrânea. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 53, n. 2/3, p. 316-323, maio/dez. 1996.

DALRI, A. B. **Avaliação da produtividade da cana de açúcar irrigada por gotejamento subsuperficial nos três primeiros ciclos**. 2004. 89 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

\_\_\_\_\_. **Efeito da frequência de irrigação subsuperficial por gotejamento no desenvolvimento inicial da cana de açúcar**. 2001. 71 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

DALRI, A. B. et al. Uso da trifluralina no controle de intrusão de raízes de cana de açúcar em gotejadores. In: SIMPÓSIO EM ENERGIA NA AGRICULTURA, 2., 2000, Botucatu. **Resumos...** Botucatu: UNESP/FCA, 2000. p. 596- 600.

\_\_\_\_\_. Uso da trifluralina para controle de intrusão de radículas de cana de açúcar em gotejadores enterrados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 31., 2002, Salvador. **Anais...** Salvador: UFBA, 2002. 1 CD-ROM.

DIMENSTEIN, L. Nutrição vegetal e fertirrigação em cultivos. In: SEMANA INTERNACIONAL DA FRUTICULTURA, FLORICULTURA E AGROINDÚSTRIA, 11., 2004, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Instituto Frutal, 2004. p. 136.

DORES, E. F. G. de C.; DELAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso: análise preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 27-36, jan./fev. 2001.

DOURADO NETO, D. et al. **Programa para confecção da curva de retenção de água no solo, modelo van Genuchten, Soil Water Retention Curve, SWRC**. Version 3.00. Piracicaba: ESALQ, 2001. Software.

EL-SWAIFY, S. A.; HENDERSON, D. W. Water retention by osmotic swelling of certain colloidal clays with varying ionic composition. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 18, p. 223-232, 1967.

EUROPEAN COMMISSION ENVIRONMENT. **Chemical accidents, seveso II: review of the directive**. Brussels, 1982. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/seveso/review.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2010.

EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. **Pesticide information profiles**. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/triflura.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2010.

FERGUSON, K. R. Subsurface drip irrigation for turf. In: ANNUAL INTERNATIONAL IRRIGATION ASSN EXPOSITION AND TECHNOLOGY CONFERENCE, 15., 1994, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: Irrigation Assn, 1994. p. 273-278.

FERNANDES, T. C. C. **Investigação dos efeitos tóxicos, mutagênicos e genotóxicos do herbicida Trifluralina, utilizando Allium cepa e Oreochromis niloticus como sistemas-teste**. 2005. 211 p. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Molecular) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2005.

FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, MG, v. 23, n. 3, p. 507-514, jul./set. 1999.

FERRI, M. V. W. et al. Atividade dos herbicidas flumetsulam e trifluralin em diferentes valores de pH e densidade de solo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 30, n. 1, p. 11-15, jan./mar. 2000.



FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. New York: MacMillan, 1993. 458 p.

FILIZOLA, H. F. et al. Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 11, n. 2, p. 123-262, abr./jun. 2005.

FREDLUND, D. G.; RAHARDJO, H. **Soil mechanics for unsaturated soils**. New York: J. Wiley, 1993. 517 p.

FREDLUND, D. G.; XING, A. Equations for the soil-water characteristic curve. **Canadian Geotechnical Journal**, Ottawa, v. 31, n. 3, p. 521-532, June 1994.

FURLAN, G. R. **Efeito da queimada na adsorção, dessorção e mobilidade dos herbicidas 2,4-D, Ametrina e Trifluralina em dois solos da região Amazônica**. 1992. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1992.

GARCIA, A. F. **Física com ordenador**. Disponível em: <<http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/>>. Acesso em: 20 dez. 2010.

GENUTCHEN, M. T. van. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of insaturated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, n. 3, p. 892-898, June 1980.

GENUTCHEN, M. T. van; WIERENGA, P. J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 1, physical and mineralogical methods**. Madison: America Society of Agronomy, 1986. p. 1025-1031. (SSSA Book Series, 5. Agronomy, 9).

GEVAO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution**, Barking, v. 108, n. 1, p. 3-14, Apr. 2000.

GLEBER, L.; SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental de herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (Ed.). **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: EMBRAPA Uva e Vinho, 2004. p. 57-87.

GORING, C. A. I. Control of nitrification by 2-chloro-6-(trichloromethyl) pyridine. **Soil Science**, Baltimore, v. 93, n. 3, p. 211-218, 1962.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental and Toxicology Chemical**, Ottawa, v. 8, n. 4, p. 339-357, Apr. 1989.

HILLEL, D. **Soil and water: physical principles and processes**. London: Academic, 1971. 77 p.

HOLLIST, R. L.; FOX, C. L. Trifluralin interactions with soil constituents. **Weed Science**, Champaign, v. 19, n. 1, p. 11-16, Jan. 1971.

HUTSON, J. L.; CASS, A. A retentivity function for use in soil-water simulation models. **Journal of Soil Science**, Madison, v. 38, n. 1, p. 105-113, Mar. 1987.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Manual de testes para a avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2. ed. Brasília, 1990. 351 p.

IRRIGAÇÃO na cana. **Irrigazine**, Votuporanga, n. 5, p. 1-15, 2006.

JAYNES, D. B.; RICE, R. C. Transport of solutes as affected by irrigation method. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 57, n. 9/10, p. 1348-1353, Sept./Oct. 1993.

JURY, W. A.; GARDNER, W. R.; GARDNER, W. H. **Soil physics**. Leuven: J. Wiley, 1991. 328 p.

JURY, W. A.; GHODRATI, A. Organic chemical environmental fate. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 82, p. 295-301, Dec. 1987. Special Number.

KASTANEK, F. J.; NIELSEN, D. R. Description of soil water characteristics using cubic spline interpolation. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, n. 2, p. 279-283, Feb. 2001.

KIM, J. H.; FEAGLEY, S. E. Runoff of trifluralin, metolachlor and metribuzin from a clay loam soil of Louisiana. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, Philadelphia, v. 37, n. 5, p. 405-415, Sept. 2002.

KOOKANA, R. S.; AYLMOORE, L. A. G.; GERRITSE, R. G. Time-dependent sorption of pesticides during transport in soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 154, n. 2, p. 214-225, Aug. 1992.

KOOKANA, R. S.; SCHULLER, R. D.; AYLMOORE, L. A. G. Simulation of imazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions. **Journal of Contaminant Hidrology**, London, v. 14, n. 2, p. 93-115, Sept. 1993.

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science of America, 1990. p. 51-78.

LAVORENTI, A. Identificação de perigos de resíduos ligados de pesticidas em substâncias húmicas. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., 1997, São Carlos. **Anais...** São Carlos: EMBRAPA, 1997. p. 66-71.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: \_\_\_\_\_. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: UFV, 2003. v. 3, p. 291-334.

LEIJ, F. I.; RUSSEL, W. B.; LESCH, S. M. Close-form expression for water retention and conductivity data. **Ground Water**, Dublin, v. 35, n. 5, p. 848-858, Sept./Oct. 1997.

LEONG, E. C.; RAHARDJO, H. Review of soil water characteristic curve equations. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, New York, v. 123, n. 12, p. 1106-1117, Dec. 1997.

LIBARDI, P. L. **Dinâmica da água no solo**. Piracicaba: ESALQ, 1995. 497 p.

LIMA, D. M. **Sorção e deslocamento miscível da atrazina em amostras de latossolos**. 2004. 66 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

LIMA, L. A. Efeitos de sais no solo e na planta. In: GHEYI, H. R.; QUEIROZ, J. E.; MEDEIROS, J. F. (Ed.). **Manejo e controle da salinidade na agricultura irrigada**. Campina Grande: UFPB, 1997. p. 113-136.

LIMA, P. L. T. **Efeito da Trifluralina como inibidor de intrusão radicular em gotejamento subsuperficial para cana-de-açúcar e lixiviação do produto em lisímetros**. 2009. 36 p. Monografia (Graduação em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

LIMA, P. L. T. et al. Trifluralina como inibidor de intrusão radicular em gotejamento subsuperficial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 39., 2010, Vitória. **Anais...** Jaboticabal: Associação Brasileira de Engenharia Agrícola, 2010. v. 1, p. 1-4.

LOPES, A. S. **Solos sob “cerrado”**: características, propriedades e manejo. Piracicaba: POTAFOS, 1983. 62 p.

MA, Q. L. et al. Persistence and leaching of the herbicides acetochlor and terbuthylazine in a allophanic soil: comparisons of field results with PRZM-3 predictions. **Pest Management Science**, Sussex, v. 56, n. 2, p. 154-158, Feb. 2000.

MAGGAR, S. S. Adoption of microirrigation technology in sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) on Vertisols in semi arid climate. In: LAMM, F. R. (Ed.). **Microirrigation for a changing world: conserving resources/preserving the environment**. Saint Joseph: ASAE, 1995. p. 735-739.

MCBRIDE, M. D. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

MEAD, R. **Root intrusion prevention**. Disponível em:  
<<http://www.geoflow.com/rootfn/IApaperTFNapplicationsfinal.html>>. Acesso em: 20 jan. 2010.

MORAES, S. O.; LIBARDI, P. L.; DOURADO NETO, D. Problemas metodológicos na obtenção da curva de retenção. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 50, n. 3, p. 383-392, out./dez. 1993.

NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Miscible displacement: 3., theoretical considerations. **Soil Science of Society America Proceedings**, Madison, v. 26, n. 3, p. 216-221, 1962.

NKEDI-KIZZA, P. et al. On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol. **Water Resource Research**, Washington, v. 20, n. 8, p. 1123-1130, Aug. 1984.

ORON, G. et al. Subsurface microirrigation with effluent. **Journal of Irrigation and Drainage Engineering**, Washington, v. 117, n. 1, p. 25-37, Feb. 1991.

PARKER, J. C.; GENUCHTEN, M. T. H. van. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, n. 4, p. 703-708, July/Aug. 1984.

PETER, J. C.; WEBER, J. Adsorption and efficacy of trifluralin and butralin as influenced by soil properties. **Weed Science**, Champaign, v. 33, n. 6, p. 861-867, Nov. 1985.

PIENIZ, M. **Comparação da persistência e lixiviação do herbicida trifluralina em uma lavoura de soja cultivada pelos sistemas de plantio convencional e direto**. 1998. 43 f. Monografia (Graduação em Engenharia Agrícola) - Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, 1998.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: CRC, 1994. 313 p.

PIRES, N. M. et al. Adsorção e lixiviação de Trifluralin e Imazaquin em diferentes solos. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v. 44, n. 253, p. 300-314, 1997.

PIZARRO, F. **Riegos localizados de alta frequência**. Madrid: Mundi, 1996. 513 p.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2002.

PRATA, F. et al. Comportamento do glifosato num latossolo vermelho sob plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 29, n. 1, p. 61-69, jan./fev. 2005.

\_\_\_\_\_. Degradação e adsorção de diuron em solos tratados com vinhaça. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 217-223, jan./mar. 2000.

PRATA, F. et al. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian Oxisoll. **Vadoze Zone Journal**, Alexandria, v. 2, n. 4, p. 728-738, 2003.

PROBST, G. W. et al. Fate of trifluralin in soils and plants. **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, Washington, v. 15, n. 2, p. 192-196, Feb. 1967.

RAHMAN, A. Persistence of terbacil and trifluralin under different soil and climatic conditions. **Weed Research**, Oxford, v. 17, p. 145-152, 1977.

REGITANO, J. B. et al. Sorção-dessorção do fungicida clorotalonil em solos com diferentes teores de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 267-274, jan./fev. 2002.

REICHARDT, K. **A água em sistemas agrícolas**. São Paulo: Manole, 1990. 188 p.

\_\_\_\_\_. **Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 486 p.

REICHARDT, K.; TIMM, L. C. **Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações**. São Paulo: Manole, 2004. 478 p.

RESENDE, R. S. **Intrusão radicular e efeito de vácuo em gotejamento enterrado na irrigação de cana-de-açúcar**. 2003. 124 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2003.

RICHARDS, L. A. Physical conditions of water in soil. In: BLACK, C. A. et al. (Ed.). **Methods of soil analysis: physical and mineralogical properties, including statistics of measurements and sampling**. Madison: ASA-SSSA, 1965. p. 128-152.

ROTH, K. **Lecture notes in soil physics**. Hohenheim: University of Hohenheim, 1996. 695 p.

RUSKIN, R.; FERGUSON, K. R. **Protection of subsurface drip irrigation systems from root intrusion**. Disponível em: <<http://www.geoflow.com/rootfn/IApaperTFNapplicationsfinal.html>>. Acesso em: 20 out. 2010.

RUSKIN, R.; VORIS, P. van; CATALDO, D. A. **Technical analysis of the movement of TFN in the soil when applied through a subsurface drill irrigation system**. Minnesota: ASAE, 1997. 14 p.

RUSSO, D. et al. Numerical analysis of transport of trifluralin from a subsurface dripper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, n. 6, p. 1648-1658, Oct. 2001.

SANDERS, P. F.; SEIBER, J. N. A chamber for measuring volatilization of pesticides for model soil and water disposal system. **Chemosphere**, Oxford, v. 12, n. 7/8, p. 999-1012, Aug. 1983.

SCORZA JÚNIOR, R. P. et al. Avaliação de dois simuladores para predição da lixiviação de sulfona de aldicarbe em um latossolo vermelho-amarelo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 2, p. 241-250, fev. 2000.

SIGNORI, L. H.; DEUBER, R.; FORSTER, R. Lixiviação de trifluralin, atrazine e bromacil em três diferentes solos. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 1, n. 1, p. 39-44, 1978.

SILVA, A. A. da; VIVIAN, R. Dinâmica de herbicidas no solo. In: ZAMBOLIM, L. (Org.). **Produtos fitossanitários: fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas**. Viçosa, MG: UFV, 2008. v. 1, p. 385-423.



SILVA, A. A. da; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. de. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A. da; SILVA, J. F. da. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: UFV, 2007. p. 223-230.

SILVA, A. de S. S. et al. Parâmetros de solo em função da umidade na capacidade de campo em áreas irrigáveis do trópico semi-árido brasileiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 25, n. 2, p. 103-116, fev. 1990.

SILVA, A. M. da. **Banco de dados de curvas de retenção de água de solos brasileiros**. 2005. 124 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SILVA, E. M. da et al. Valores de tensão na determinação da curva de retenção de água de solos do Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 2, p. 323-330, fev. 2006.

SIMPSON, B. W.; RUDDLE, L. J. Irrigation and pesticide use. In: \_\_\_\_\_. **Best practice irrigation in sugarcane production short course**. Townsville: CSIRO, 2002. p. 57-70.

SIMUNEK, J. et al. **The Stanmod computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of the convection-dispersion equation**. Riverside: USDA/ARS, 1999. 20 p.

SPOSITO, G. **The surface chemistry in soils**. New York: Oxford University, 1984. 234 p.

SOUZA, M. L. M. **Transporte e sorção do agroquímico paclobutrazol em solos irrigados cultivados com manga**. 2006. 127 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

STORINO, M. **Movimento do herbicida Premerlin 600 CE marcado com <sup>14</sup>C- Trifluralina em diferentes solos**. 1993. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1993.

STORINO, M.; MONTEIRO, R. T. R. Movimento de 14c-Premerlin 600 CE em solo Areia Quartzosa, recém aplicado e incubado por 180 dias. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA, 9., 1994, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: UFSC, 1994. p. 368-369.

TAVARES, M. C. H. et al. Estudo da adsorção-dessorção da trifluralina em solo e em ácido húmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 6, p. 605-612, nov./dez. 1996.

THOMÉ, A.; KNOP, A. **Movimento de contaminantes no solo**. Disponível em: <<http://www.upf.br/coaju/download/contaminantesII.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2010.

THORBURN, P. J. et al. Trickle irrigation for sustainable sugarcane production. In: \_\_\_\_\_. **Best practice irrigation in sugarcane production short course**. Townsville: CSIRO, 2002. p. 115-132.

TORIDE, N.; LEIJ, F. J.; GENUCHTEN, M. T. van. **The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory of field tracer experiments**. Version 2.0. Riverside: USDA, 1995. 121 p. (Research Report, 137).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Trifluralin health advisory**. Washington: Office of Drinking Water, 1987. 17 p.

VIEIRA, E. M. et al. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 3, p. 305-308, maio/jun. 1999.

VILAR, O. M. **Resistência ao cisalhamento**. São Carlos: USP, 2002. 120 p. Apostila.

VORIS, C. van; CATALDO, D. A.; RUSKIN, R. Protected of buried drip irrigation devices from root intrusion through show-release herbicides. In: INTERNACIONAL MICRO-IRRIGATION CONGRESS AT ALBURY-WADONGA, 4., 1988, Melbourne. **Proceedings...** Melbourne: CSRC, 1988. p. 23-28.

WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 14, n. 3, p. 351-359, Mar. 1990.

WEBER, J. B. Behaviour of dinitroaniline herbicides in soils. **Weed Technology**, Washington, v. 4, n. 3, p. 394-406, Apr./June 1990.

YING, G. G.; WILLIAMS, B. Laboratory study on the interaction between herbicides and sediments in water systems. **Environmental Pollution**, Barking, v. 107, n. 3, p. 399-405, Mar. 2000.

YONG, N. R.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. New York: Elsevier, 1992. 327 p.

## **CAPÍTULO 2**

### **RETENÇÃO DE ÁGUA E TRIFLURALINA NO SOLO**

## RESUMO

A retenção de água ou solução no solo é função da textura, estrutura e distribuição de agregados. A curva característica de água no solo a define pela relação entre a umidade e o potencial mátrico e é descrita por modelos matemáticos. O objetivo deste trabalho foi analisar os parâmetros do modelo matemático de Genuchten (1980) das curvas características de umidade de solo elaboradas utilizando-se água e solução TFN em duas classes texturais de solos, para possível emprego em equações de sorção e modelo de transporte e simulação da aplicação de TFN na prevenção à intrusão radicular no gotejamento subsuperficial, bem como previsão da sua lixiviação e contaminação ambiental. Elaborou-se curvas características de umidade de solo para as classes texturais de solos arenosa e argilosa, representativas da região Norte de Minas Gerais, saturando-se amostras de solos com água deionizada e solução de trifluralina comercial 180 ppm (80 ppm i.a.), empregando-se tensões de 2, 4, 6, 8, 10, 25, 50, 75, 100, 250 e 500 kPa. Obtiveram-se bons ajustes dos dados com o aplicativo SWRC-modelo de Genuchten. Os resultados obtidos permitiram concluir que os parâmetros da equação da curva característica de umidade do solo para as duas classes texturais de solos se apresentaram semelhantes, diferindo-se individualmente sob baixas tensões (-2 a -10 kPa), com superioridade nos solos com a solução TFN.

### ABSTRACT

Retention of water or other solution by soil matrix depends on texture, structure and aggregate size distribution. The soil water retention curve defines the relation between moisture and matric potential and can be described by mathematical models. This research analyzed the mathematical parameters of Genuchten (1980) to fit soil moisture curves using water and trfluralin solutions in two textural types of soil, with objective to facilitate simulation of TFN movement to prevent root intrusion in sub-surface drip irrigation, as well as its potential for groundwater contamination. Soil characteristic curves were obtained for sandy and clay soils from North Region of Minas Gerais State-Brazil, using either distilled water or 180 ppm TFN solution (80 ppm of active ingredient), under matric potentials of 2, 4, 6, 8, 10, 25, 50, 75, 100, 250 and 500 kPa. Good fitting was obtained to Genuchten's model. It can be concluded that the retention was similar, except for low tension values (-2 to -10 kPa), being TFN retained more than water.

## 1 INTRODUÇÃO

A retenção de água e a condutividade hidráulica do solo são definidas pelas suas características mineralógicas, texturais, estruturais e de distribuição do tamanho de poros. A sorção e mobilidade de solutos dependem dos parâmetros químico-físico-hídricos dos solos, influenciados pelas propriedades supracitadas.

A elaboração da curva característica de umidade do solo auxilia no estudo da sorção e mobilidade dos pesticidas. O conteúdo de água ( $\theta$ ) do solo corresponde a uma tensão ou potencial matricial, bem como à massa do soluto (pesticida) equivalente à concentração empregada ou existente na solução do solo. Conforme a condição hídrica (saturação ou insaturação) estabelece-se uma condição de maior ou menor concentração e respectiva e consequente interação solo-pesticida.

Considerando-se que a mobilidade dos pesticidas, ou seja, seu potencial de lixiviação e contaminação ambiental, seja dependente da umidade dos solos, na condição de não saturação ou saturação, é de grande importância o estabelecimento dos parâmetros que definam a magnitude do armazenamento e saturação de água do solo.

Estudou-se neste capítulo as curvas características de umidade do solo ajustadas ao modelo de Genuchten (1980) pelo aplicativo SWRC, versão 3.0 de Dourado Neto et al. (2001), e respectivos parâmetros  $\theta_s$ ,  $\theta_r$ , e coeficientes de ajuste  $\alpha$ ,  $n$  e  $m$ , para amostras de solo deformadas e saturadas com água deionizada e solução TFN (80 ppm), para duas classes texturais de solos, arenosa e argilosa, representativas da região Norte de Minas.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Amostragem e caracterização dos solos**

Foram coletadas amostras compostas e deformadas de solos na profundidade de 0-40 cm, em estratos únicos e homogêneos, representativos de dois tipos de solos predominantes na região Norte Mineira - textura franco argilosa em Janaúba e textura franco arenosa em Jaíba. Em Janaúba a amostra do “argiloso” foi coletada sob as coordenadas -16°01'56'' e -43°25'21'' e altitude 523m, na propriedade FAMA Frutas, para estudos físico-químicos dos solos. No projeto Jaíba a amostra do “arenoso” foi coletada na Etapa 2, Gleba C, em área de propriedade da empresa IBÁ, com atividade canavieira irrigada sob gotejo enterrado, localizado sob as coordenadas - latitude sul 15° 06' 30'' e longitude oeste de 43° 48' 00'' e altitude 449m (Figura 1).

Procedeu-se ao preparo de TFSA (terra fina seca ao ar), em que as amostras foram secas à sombra, destorroadas e passadas em peneira de malha 2 mm. Os solos foram analisados (química e física) no Laboratório de Análises de Solos do DCS /UFLA, seguindo metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (1997), e os resultados analíticos físico-químicos são apresentados nas Tabelas 1 e 2.



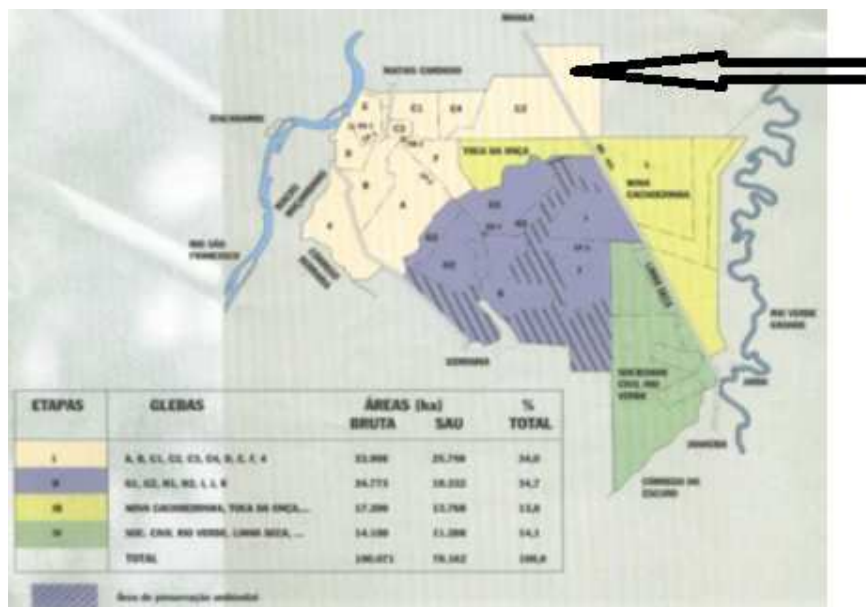


Figura 1 Jaíba – Empresa Ibá, local de amostragem de solos  
Fonte: Ecoplan Engenharia (1994)

Tabela 1 Características químicas das amostras dos solos. UFLA/DEG (2010)

Amostra	pH	P	K	Na	P-rem	Ca	Mg	Al	H + Al
	H <sub>2</sub> O	mg . dm <sup>-3</sup>	mg . dm <sup>-3</sup>	mg . dm <sup>-3</sup>	mg L <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> . dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> . dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> . dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> . dm <sup>-3</sup>
Arenosa	6,0	4,6	84	5,5	41,0	2,6	0,4	0,1	1,9
Argilosa	5,6	4,3	129	27,6	20,5	5,4	1,6	0,1	4,5

pH em água, KCl e CaCl<sub>2</sub> – relação 1:2,5; P, Na e K – extrator Mehlich 1, Ca, Mg e Al – extrator KCl (1 mol.L<sup>-1</sup>), H + Al – extrator SMP. P-rem - fósforo remanescente. Laboratório DCS/UFLA. 2008

Tabela 2 Características físicas das amostras dos solos. UFLA/DEG (2010)

Amostra	Areia	Silte	Argila	MO	CO	Da	Dp	Classe
	dag . kg <sup>-1</sup>			kg . dm <sup>-3</sup>				
Arenosa	77	5	18	1,0	1,72	1,45	2,53	franco-
Argilosa	25	35	40	3,1	5,34	1,20	2,53	franco-argiloso

Matéria orgânica (MO).- oxidação Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 4N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N. Carbono orgânico-CO. Laboratório DCS/UFLA. 2008

## 2.2 Análises de retenção de umidade

Para realizar as análises de retenção de umidade do solo as amostras em triplicata foram colocadas por empacotamento em anéis metálicos, tomando-se o cuidado de pesá-los (peso da tara) separadamente do tecido amorim (tela da parte inferior da amostra) e da liga elástica. Devidamente identificadas, as amostras foram, colocadas para saturar em bandeja plástica com água deionizada com altura de 2/3 da dos anéis para o primeiro tratamento. Para o segundo tratamento elaborou-se para a saturação uma solução de 180 ppm de trifluralina (TFN comercial – 44,5%), ou 80 ppm i.a..

Após 24 horas de saturação em ambiente escuro (reduzir fotólise da TFN) e tampado, as amostras foram pesadas para determinação da massa de solo úmida e levadas ao funil de placa porosa (Figura 9) onde se procederam as análises às tensões de -2, -4, -6, -8 e -10 kPa.

Posteriormente à extração da umidade no funil de placa porosa sob cada valor de tensão, as amostras foram pesadas para a determinação da massa úmida e, ao final, colocadas em estufa a 105°C por 24 horas para determinação da massa seca. Calculou-se a umidade gravimétrica de cada amostra, considerando-se a densidade da solução com TFN.

Foram determinados os valores da densidade aparente pela divisão dos valores de massa seca do solo contida no anel e o seu volume. Uma vez obtido o valor da densidade aparente de cada amostra, determinou-se a umidade volumétrica, multiplicando-se a umidade gravimétrica pela densidade aparente.

Em etapa posterior e do mesmo modo, as amostras foram levadas ao extrator, ou câmara de pressão de Richards (Figura 3), utilizando-se a metodologia da EMBRAPA (1997), sendo realizadas as medições para as três repetições. Foram realizadas extrações de umidade às tensões de -25, -50, -75, -100, -250 e -500 kPa.



Figura 2 Funil de Placa Porosa. Laboratório de Solos-DCS/UFLA, Lavras (MG). 2010



Figura 3 Câmara de Pressão de Richards. Laboratório de Solos-DSC/UFLA. Lavras (MG). 2010

Após serem submetidas à extração de umidade para cada valor de pressão, as amostras foram pesadas para a determinação da massa úmida e, ao final, colocadas em estufa a 105°C por 24 horas para secagem e determinação da massa seca. Foram determinados os valores da densidade aparente através da divisão dos valores de massa seca do solo contida no anel e o seu volume. Determinou-se a umidade volumétrica multiplicando-se a umidade gravimétrica pela densidade aparente.

A temperatura ambiente registrada durante os testes se manteve entre 23 e 26° C.

Com os dados de umidade volumétrica e respectivas tensões construíram-se as curvas de retenção de água no solo (curva característica). Ajustaram-se os dados utilizando-se o modelo de Genuchten (1980), o programa computacional Soil Water Retention Curve (SWRC) versão 3.0 beta (DOURADO NETO et al., 2001), conforme a equação 4.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas características de umidade elaboradas com os dados das análises de retenção de umidade dos solos dos quatro tratamentos testados estão apresentadas nos Gráficos 1 e 2.

Foram obtidos os parâmetros de ajuste da curva de retenção de umidade ( $\alpha$ ,  $m$ ,  $n$ ) e  $\theta_s$  e  $\theta_r$  para as duas classes texturais de solos com e sem trifluralina (Tabela 3) utilizando-se dados médios (3 repetições). Obteve-se boa fidelidade nos ajustes ( $r^2 > 0,95$ ).

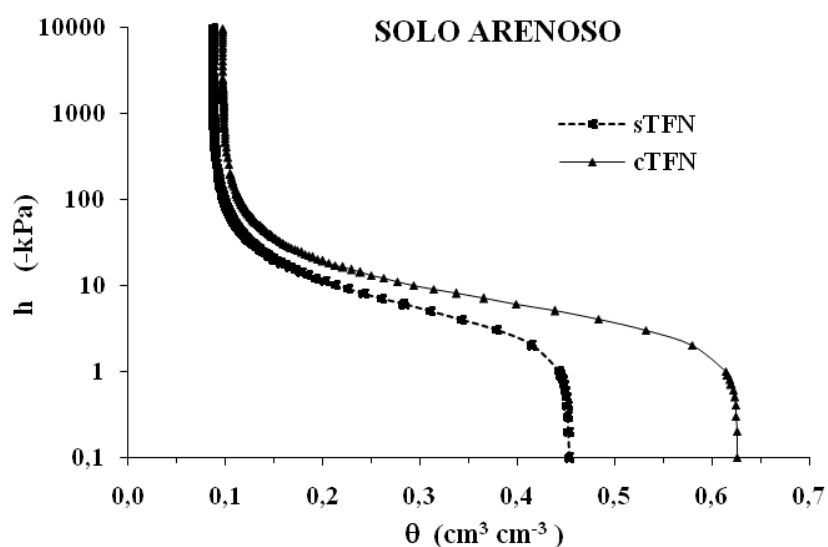


Gráfico 1 Curva de retenção de umidade ajustada pelo SWRC para solo classe textural arenosa com e sem trifluralina. UFLA/DEG, Lavras (MG), 2010

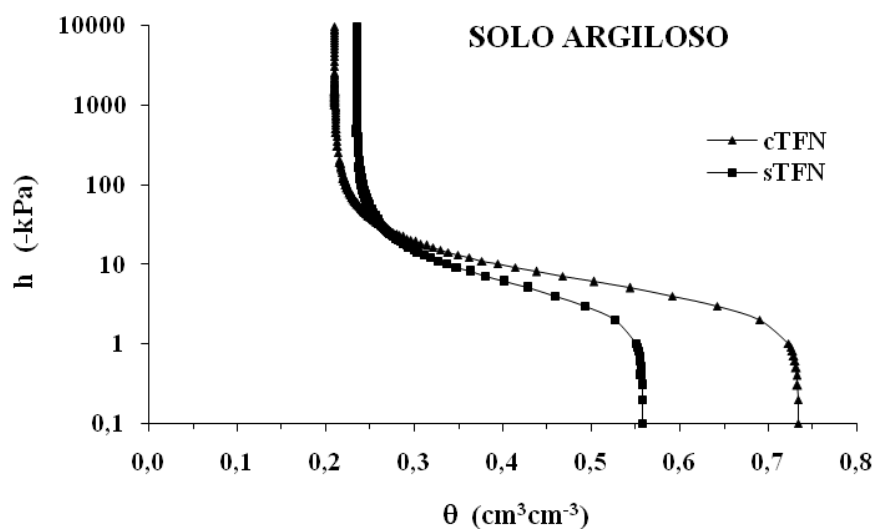


Gráfico 2 Curva de retenção de umidade ajustada pelo SWRC para solo classe textural argilosa com e sem trifluralina. UFLA/DEG, Lavras (MG), 2010

Tabela 3 Parâmetros de ajuste das equações de retenção de umidade do solo de duas classes texturais do Norte de Minas Gerais, com e sem TFN, obtidos com aplicativo SWRC 3.0 (DOURADO NETO et al., 2001). UFLA/DEG. Lavras-MG, 2010

Parâmetros		$\alpha$	$m$	$n$	$\theta_s$	$\theta_r$	$r^2$
sTFN	arenoso	0,2456	0,5206	2,0859	0,453	0,087	0,961
	argiloso	0,2415	0,5478	2,2113	0,558	0,235	0,958
cTFN	arenoso	0,2247	0,5231	2,0971	0,626	0,093	0,961
	argiloso	0,2226	0,5418	2,1822	0,734	0,208	0,972

Observa-se, pelos parâmetros apresentados na Tabela 3, que a umidade de saturação ( $\theta_s$ ) dos solos da classe textural argilosa apresentou valores médios em torno de  $0,52 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  para a solução sTFN e valores médios aproximados de  $0,68 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  para a solução com trifluralina (cTFN). Para esta textura, os

valores médios de umidade residual ( $\theta_r$ ) das amostras de solos situaram-se entre 0,20 e 0,23  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$  para tensão superior a -100 kPa, com pequena superioridade (0,03  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ) para a solução sem trifluralina (sTFN) nas maiores tensões.

Na classe textural arenosa os valores médios de umidade residual ( $\theta_r$ ) das amostras de solos analisadas foram próximos e inferiores a 0,10  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$  para tensão superior a -100 kPa, igualmente para os tratamentos solução. A umidade de saturação ( $\theta_s$ ) das amostras de solos desta textura analisadas apresentou valores médios em torno de 0,45  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$  para a solução sTFN e valores médios aproximados de 0,62  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$  para a solução cTFN.

Entre as classes texturais observou-se uma diferença próxima de 0,12  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$  dos valores de  $\theta_r$ , e aproximada de 0,10  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$  para  $\theta_s$ , de modo semelhante entre os tratamentos solução. Nas condições do ensaio houve superioridade do tratamento TFN e da textura argilosa no armazenamento de água destes solos.

Analisaram-se os valores dos parâmetros de ajuste  $\alpha$ ,  $m$  e  $n$  das curvas características (Tabela 3). O valor do parâmetro  $n$ , segundo Leong e Rahardjo (1997), determina a inclinação da inflexão superior da curva (Figura 2b), na faixa sob menores tensões ou teores de umidade próximos de  $\theta_s$ , onde predominam as forças de capilaridade.

Menores valores de  $n$  (~-0,5) correspondem à maior inclinação da inflexão superior da curva, e maiores valores (~-4) para menor inclinação. Quanto maior a inclinação mais uniforme e proporcional será a relação de  $\theta$  com  $h$ , correspondendo a uma distribuição uniforme de tamanho de poros ou agregados dos solos.

Os valores obtidos de  $n$  das curvas dos Gráficos 1 e 2 variaram de 2,08 a 2,21 (Tabela 3), indicando pequena variação entre os tratamentos, sem indicação de influência destes, mas configurando forte inclinação. Tal fato



comprova a concentração de umidade em pequeno intervalo de baixas tensões (umidade capilar). Andrade, Luís e Stone (2009) corroboram com a afirmação por atestar em seu trabalho que os valores de porosidade total de 2364 amostras de solos variaram de 0,45 a 0,53  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$  para os extremos de texturas das amostras de solos. Esses autores declaram que a maior parte da declividade da curva de retenção da água do solo no ponto de inflexão é devida, principalmente, à porosidade microestrutural, poros estruturais compreendendo microfendas, fendas, bioporos e macroestruturas produzidas pelo preparo do solo ou da amostra.

O parâmetro  $m$  refere-se à inclinação da inflexão inferior da curva (Figura 2c), faixa sob maiores tensões, segundo Leong e Rahardjo (1997), e indica a variação de armazenamento de água residual, com teores de umidade próximos de  $\theta_s$  e retida sob forças de adsorção, ou ainda, sob condição de estresse hídrico. Tal qual  $n$ , menores valores de  $m$  ( $-0,5$ ) correspondem à maior inclinação da inflexão inferior da curva e relação mais uniforme de  $\theta$  com  $h$ . Maiores valores de  $m$  ( $-4$ ) correspondem à menor inclinação da inflexão inferior da curva. As equações ajustadas das curvas apresentaram valores de  $m$  variando de 0,52 a 0,54, indiferentes ao tratamento solução, e com pequena variação entre as classes texturais. Os valores indicam, entretanto, intervalo de umidade residual ( $\theta_s$ ) relativamente maior.

O parâmetro  $\alpha$  da equação de ajuste da curva característica, segundo Silva (2005), influencia os valores da pressão de entrada de ar no solo. Os valores de  $\alpha$  obtidos nas equações ajustadas para os tratamentos (Tabela 4) foram semelhantes para os tratamentos (0,22~0,24).

Contudo, a conformação das curvas obtidas para tais valores de  $\alpha$  encontrados expressam a variação da quase totalidade de umidade disponível ( $\theta_s - \theta_r$ ) em uma faixa concentrada de tensão de -2 a -100 kPa. Foram analisados parâmetros físicos de 2242 amostras de solos em estudo da capacidade de campo

por Andrade, Luís e Stone (2011), e os resultados apresentaram variação do teor de umidade de 0,239 a 0,417  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$  para as tensões de 5,7 a 7,5 kPa, respectivamente para os extremos de textura de solo, arenosa e argilosa. Estes resultados suportam a afirmação da concentração de umidade em baixas tensões, independente da textura deste trabalho.

Ressalta-se que poderiam ocorrer prováveis diferenças de armazenamento de água dos solos em função das diferenças das propriedades físico-químicas densidade ( $0,03 \text{ g cm}^{-3}$ ) e viscosidade (5,06 cP) da solução de TFN em relação à água deionizada. Entretanto, em função da baixa concentração de TFN empregada (80 ppm), há predomínio das propriedades da água no armazenamento e fluxo das soluções.

Considerando-se que a mobilidade do herbicida e respectivo potencial de lixiviação seja dependente da umidade dos solos, sob saturação ou não, é de grande importância o estabelecimento dos parâmetros que definam o seu armazenamento e saturação, pois são fundamentais componentes das equações dos modelos de transporte de solutos.

Os resultados destes testes evidenciam que, para melhorar a eficiência de aplicação de TFN sob GSS, pode-se induzir o estresse hídrico com poucos dias de ausência de irrigação, dada a concentração da umidade capilar em estreita faixa de baixas tensões.

#### **4 CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos permitem concluir que nas condições do experimento os parâmetros da equação da curva para as duas classes texturais de solos se apresentaram semelhantes, diferindo-se na retenção de umidade sob baixas tensões (-2 a -10 kPa), com superioridade para a solução com TFN. Entre as classes texturais pôde-se observar a natural inferioridade de retenção de umidade residual e de saturação pela classe textural de solo arenosa.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, R. da S.; LUÍS, F.; STONE, L. F. Estimativa da umidade na capacidade de campo em solos sob cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 2, p. 111-116, 2011.

\_\_\_\_\_. Índice S como indicador da qualidade física de solos do cerrado brasileiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 4, p. 382-388, 2009.

DOURADO NETO, D. et al. **Programa para confecção da curva de retenção de água no solo, modelo van Genuchten, Soil Water Retention Curve, SWRC**. Version 3.00. Piracicaba: ESALQ, 2001. Software.

ECOPLAN ENGENHARIA. **Relatório final do projeto executivo do projeto Jaíba II**. Belo Horizonte, 1994. 178 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. **Manual de métodos e análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p. (Documentos, 1).

GENUTCHEN, M. T. van. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of insaturated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, n. 3, p. 892-898, Mar. 1980.

LEONG, E. C.; RAHARDJO, H. Review of soil water characteristic curve equations. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, New York, v. 123, n. 12, p. 1106-1117, Dec. 1997.

SILVA, A. M. da. **Banco de dados de curvas de retenção de água de solos brasileiros**. 2005. 124 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

### **CAPÍTULO 3**

#### **SORÇÃO DA TRIFLURALINA NO SOLO**

## RESUMO

A sorção dos pesticidas e sua cinética caracterizam o processo de imobilização ou retenção destas moléculas pelos constituintes do solo. São ferramentas utilizadas no estudo da mobilidade por fornecer parâmetros que participam das equações de modelagem de transporte dos solutos. O método “Batch” tem sido muito empregado em estudos que visam determinar a sorção de pesticidas em solos porque permite elaborar com os dados obtidos as “isotermas de sorção” e obter o coeficiente de partição  $K_d$  da molécula. O ajuste destes dados por modelos matemáticos empíricos, como o de Freundlich, fornecem coeficientes que quantificam a fase sorvida do pesticida e o grau de linearidade desta reação, utilizados como parâmetros de entrada em modelos que buscam simular o movimento de pesticidas através do solo. Realizaram-se testes de sorção e de cinética do herbicida trifluralina em solos de duas classes texturais – arenosa e argilosa, com 1 e 3,1% de M.O., e 1,72% e 5,34% de carbono orgânico (CO), respectivamente, com as relações solo:volume de solução (g:mL) 0.5:10 e 2:45 (I, II). Empregou-se a metodologia “Batch” adotando-se as concentrações de TFN 10 ppm (I) nos tempos de 2, 4, 8, 16 e 24 h, e concentração de TFN 10 e 250 ppm (II) nos tempos 4, 8, 16, 24, 48 e 72 h. Nos três testes, de modo geral, a sorção ocorreu instantaneamente, atingindo um percentual superior a 92% antes de 4 h de agitação, com superioridade para a textura argilosa. Concluiu-se que a cinética de sorção da trifluralina ocorre em um tempo inferior a 4h, mesmo na classe textural argilosa dos solos. Os valores de  $K_d$  encontrados nos testes de cinética da trifluralina foram discrepantes para as classes texturais de solos e variaram entre 350 e 900 mL g<sup>-1</sup> para 10 ppm I e II, e entre 2.000 e 15.000 mL g<sup>-1</sup> para 250 ppm II. Em suas condições dos ensaios, os testes de cinética I 10 ppm e a textura de solo argilosa apresentaram maiores valores de  $K_d$ , expressando maior sorção para menor massa adsorvente ou maior relação solo:volume de solução. As isotermas de sorção da trifluralina não apresentaram bons ajustes à equação de isoterma de Freundlich, mas confirmaram a molécula como altamente lipofílica com valores de  $K_d = 4390,2$  e  $K_f = 17,86$  para solos argilosos e  $K_d = 2806,6$  e  $K_f = 4,25$  para solos arenosos, com valores de  $R^2$ , em geral, superiores a 0,84.

### ABSTRACT

Pesticides sorption and their kinetics can describe the mobility or retention of their molecules by soil constituents. The parameters involved can be used to model solute transport in soils. The batch experiment has been widely used to evaluate pesticide sorption in soils since it can provide, from isotherms, values of the partition coefficient  $K_d$ . Data fitting to mathematical empirical models such as Freundlich's can result in coefficients that can quantify the amount sorbed in order to predict movement of pesticides through soil profiles. Sorption tests and dynamics of sorption of the herbicide Trifluralin were measured in two soil – sandy and clay types, with 1.0 and 3.1% of organic matter, respectively. The sorption was investigated with relations soil : volume of solutions (grams:milliliters) 0.5:10 and 2:45 (I, II). The batch experiment procedures were used, with Trifluralin concentration of 10 ppm (I) at time varying from 2 to 24 hours, as well as concentration of 10 and 250 ppm (II) with time varying from 4 to 72 hours. Sorption occurred in all tests instantaneously, with 92% adsorbed before four hours of agitation, being larger for clay soils. Coefficient of partition ( $K_d$ ) values were 350 and 900  $\text{mL g}^{-1}$  for 10 ppm tests (I and II), and from 2000 to 15000  $\text{mL g}^{-1}$  for 250 ppm (test II). Larger sorption were observed for clay soil and also for larger relation soil : solution volume. Isotherm curves didn't fit well to Freundlich equations but it can be concluded that Trifluralin is highly lipophilic with  $K_d = 4390$  and  $K_f = 17.86$  for clay soils and  $K_d = 2806$  and  $K_f = 4.25$  for sandy soils, all obtained with  $R^2$  values larger than 0.84.

## 1 INTRODUÇÃO

A sorção dos pesticidas e sua cinética caracterizam o processo de imobilização ou retenção destas moléculas pelos constituintes do solo, assim como auxiliam no estudo de sua mobilidade por fornecer parâmetros que participam das equações de modelagem de transporte dos solutos.

O método de batelada tem sido muito empregado em estudos que visam determinar a sorção de pesticidas em solos. Os dados obtidos por este método permitem elaborar as “isotermas de sorção” e obter o coeficiente de partição  $K_d$  da molécula. O ajuste destes dados por modelos matemáticos empíricos relativamente simples como Freundlich fornecem coeficientes que quantificam a fase sorvida do pesticida, assim como o grau de linearidade desta reação. Estes coeficientes são utilizados como parâmetros de entrada em modelos que buscam simular o movimento de pesticidas através do solo. Este método considera o processo de sorção um fenômeno instantâneo, reversível e que ocorre em etapa ou fase única sob condições de equilíbrio (BARIZON, 2004). Por ter tempo de residência reduzido, não considera uma segunda fase de sorção, fase lenta em que predomina a difusão do soluto para o interior dos agregados.

O estudo da cinética da sorção, realizado também pelo método Batch, busca definir o tempo ideal e mínimo da reação de sorção, ou seja, tempo suficiente para que ocorra a sorção da quase totalidade do pesticida utilizado, economizando-se, assim, tempo e análises laboratoriais.

A TFN é uma molécula de reconhecida elevada lipofilicidade (interação hidrofóbica), tem inúmeras citações na literatura de alta e rápida sorção pela matéria orgânica (predominante) e argila, frações coloidais dos solos (COOKE; SHAW; COLLING, 2004; FRANCIOSO et al., 1992; TAVARES et al., 1996). Tais trabalhos orientaram esse estudo, embasando-o de referenciais como, por exemplo, a decisão pelos tratamentos da cinética.



Neste estudo da interação e mobilidade da TFN em classes texturais diferenciadas de solos objetivou-se a obtenção dos parâmetros de transporte para aplicação em modelos matemáticos, a fim de que possa contribuir para os estudos da aplicação da TFN (dosagens e manejo de aplicação) na prevenção à intrusão radicular em GSS dos cultivos, bem como no estudo da provável lixiviação e contaminação ambiental, sob outras formas de aplicação.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Amostragem, caracterização dos solos e preparo das amostras**

Realizaram-se os testes de sorção e de cinética de sorção com o material de solos oriundo da amostragem descrita no tópico 2.1 do Capítulo 2, isto é, com o material de solos de um único estrato, de duas classes texturais, franco-argilosa e franco-arenosa, com estrutura deformada e preparado em TFSA. Vale ressaltar que o solo argiloso apresentou 3,1 % de M.O. e o arenoso 1%, o que corresponde a 5,34% e 1,72% de carbono orgânico (CO), respectivamente (Tabela 2).

### **2.2 Cinética de sorção da trifluralina para duas classes texturais de solos**

Realizaram-se três testes de cinética de sorção usando o método “Batch” para indicação do tempo ideal de reação da trifluralina, em amostras de solos das duas classes texturais, para elaboração das isotermas de sorção.

Dada a baixa solubilidade da molécula da TFN e sua sorção preferencial pela matéria orgânica, realizaram-se neste trabalho testes de sorção com variações de metodologia com relação à razão massa de solo:volume de solução. Alterou-se a concentração inicial da massa de 0,5 g em 10 mL para 2,0 g em 15 mL, objetivando-se resultados com menores discrepâncias ou variações, bem como constatação das tendências de sorção supracitadas da literatura.

No primeiro teste, denominado Cinética I, adicionou-se 0,5 g de solos das duas amostras das classes texturais (com precisão de 0,1 mg) em tubos de vidro de centrífuga de 20 mL com tampa rosqueável, em triplicata. Adicionou-se a este 10 mL de solução de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) contendo TFN nas concentrações de  $10 \text{ mg i.a. L}^{-1}$  ou ppm de ingrediente ativo. As soluções de

TFN foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de 100 mL com 4.450 mg TFN. L<sup>-1</sup>, preparada a partir do produto comercial (44,5% i.a.).

Submeteu-se as amostras à agitação em mesa (Mesa Agitadora Pendular Tecnal TE 240) a 80 rpm por 2, 4, 8, 16 e 24 h e centrifugação (Centrífuga Jouan C 312) a 3.000 rpm por 20 minutos. Em sequência, pipetou-se 0,5 mL dos sobrenadantes e colocou-se em frascos de vidros para cromatografia de 1,5 mL. Adicionou-se 0,5 mL de acetonitrila (emulsificante) a cada frasco para melhor solubilização da TFN na análise cromatográfica.

A temperatura do laboratório durante os testes foi monitorada e adotou-se igual temperatura na sala de cromatografia regulando-se o condicionador de ar.

Foram dispostas adicionalmente como testemunhas três amostras com a solução sem adição de solo, sendo duas repetições com agitação e uma sem agitação. A análise teve como finalidade a aferição da concentração inicial da TFN e verificação da sua disponibilidade, dada a sua elevada lipofilicidade. Uma amostra testemunha de 0,5 mL de solução TFN foi transferida diretamente para os frascos com 0,5 mL de acetonitrila. As outras duas amostras de 0,5 mL foram transferidas para os frascos de 20 mL e sofreram o processo de agitação por 4h para serem analisadas.

Outros dois testes de cinética de sorção foram realizados para averiguação da influência da massa de solo e do volume da solução na sorção com relação ao tempo (fase instantânea). Em relação ao primeiro teste alterou-se a massa de solo para 2 g, e o volume de solução de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O para 45 mL e como concentrações da solução de TFN 10 e 250 ppm, denominando-se então testes Cinética II 10 ppm e Cinética II 250 ppm. Os tempos de agitação adotados nos testes foram 4, 8, 16, 24, 48 e 72h, em quatro repetições. A proporção da alíquota da solução final:acetonitrila (0,5:0,5 mL) foi mantida, à exceção da concentração 0,1 ppm de TFN que foi de 0,5:1,0. Nestes dois testes foram

tomados os valores de temperatura ambiente do laboratório ( entre 24 e 26°C) e regulou-se igualmente para a sala de cromatografia pelo condicionador de ar.

Utilizou-se, nas análises de TFN, um cromatógrafo gasoso HP6890 (Figura 13), empregando coluna HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  - 5% fenil metil siloxano) com gás Nitrogênio, com velocidade de 43  $\text{cm s}^{-1}$ . A programação usada foi tal que o forno estabilizou-se em 90° C durante 3 minutos, depois com elevação de 90°C para 200°C, a 25°C  $\text{min}^{-1}$ , e fixação a 200° C por 1 minuto. Para os ensaios de sorção em concentrações até 10 ppm o injetor usado foi Splitless 1 $\mu\text{L}$  com temperatura de 220°C. O tempo de ativação da purga foi de 1 minuto. Para os ensaios com concentrações acima de 10 ppm o injetor foi Split com a razão de Split de 20:1 e vazão de Split de 50 $\text{mL min}^{-1}$ . Empregou-se o detector de captura de elétrons ( $\mu\text{ECD}$ ) a 300° C. A vazão do nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) de make-up foi de 60  $\text{mL min}^{-1}$ . Nessas condições, o tempo de retenção da trifluralina foi de 7,92 minutos.



Figura 1 Cromatógrafo Gasoso HP6890. Laboratório de Resíduos do DCS/UFLA, Lavras (MG). 2010

Para calcular as concentrações de equilíbrio ( $C_e$ ) a partir dos dados da cromatografia, comparou-se os resultados das concentrações de equilíbrio da TFN com a curva padrão construída a partir do padrão analítico da TFN com grau de pureza de 99,9% (P.A.) oriundo do fabricante (Milênia). Os coeficientes de determinação obtidos nas equações alcançaram valores próximos da unidade.

Os resultados obtidos da concentração da solução de equilíbrio ( $C_e$ ) de TFN das análises de cromatografia gasosa permitiram o cálculo das concentrações de TFN sorvidas ao solo (S) utilizando-se a equação 8.

Os dados de  $C_e$  permitiram a elaboração de gráficos da cinética de sorção das soluções de TFN, plotando-se a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) versus tempos dos ensaios (t).

Calculou-se também, nos testes de cinética de sorção, o coeficiente  $K_d$  da TFN nos solos utilizando-se a equação 7 e elaboraram-se os gráficos de cinética de sorção  $K_d \times t$ .

## **2.3 Sorção da trifluralina para duas classes texturais de solos do norte de Minas Gerais**

### **2.3.1 Teste de sorção**

Após a realização dos testes de cinética de sorção, que permitiram a definição do menor tempo de agitação em que se processaria a maior parte das reações de sorção da TFN, realizaram-se os testes de sorção para fins de elaboração das isotermas de sorção, ambos pelo método Batch e em idênticas condições. Calcularam-se também os coeficientes de partição  $K_d$  e  $K_f$  para comparação e classificação do tipo de sorção.

Utilizaram-se nestes testes massa de solo de 2 g das diferentes classes texturais (com precisão de 0,1 mg) colocadas em tubos de vidro de 60 mL com

tampa rosqueável, forrada com folha dobrada de alumínio para evitar contaminação, em quatro repetições. Adicionou-se 45 mL de solução de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) contendo Trifluralina nas concentrações teste de 0,1; 1; 10; 50; 100; 150; 200 e 250 ppm.

As soluções de TFN nas concentrações teste foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de 100 mL com  $4.450 \text{ mg TFN L}^{-1}$ , preparada a partir do produto comercial (44,5% i.a.).

As amostras dos testes de cada uma das concentrações foram agitadas (Mesa Agitadora Pendular Tecnal TE 240) a 80 rpm por 8h, à exceção da concentração 0,1 ppm, que foi agitada por 16h, devido à baixa concentração.

Em sequência a agitação dos tubos retirou-se destes um volume de cerca de 10 a 15 mL do sobrenadante e transferiu-se para um tubo de vidro de centrífuga de 20 mL, com tampa rosqueável forrada com folha dobrada de alumínio para evitar contaminação. Posteriormente, centrifugaram-se as amostras (Centrífuga Jouan C 312) a 3.000 rpm por 20 minutos. De cada uma das amostras pipetou-se 0,5 mL dos volumes sobrenadantes em frascos adicionando-se 0,5 mL de acetonitrila (emulsificante) a cada frasco para melhor solubilização da TFN.

Foram dispostas adicionalmente como testemunhas três amostras com três repetições cada uma, sem solos (em branco), com e sem agitação, para análise da concentração inicial da TFN de cada teste e verificação da disponibilidade, dada a sua elevada lipofilicidade. Uma amostra testemunha de 1,0 mL de solução TFN foi colocada diretamente nos frascos com 0,5 mL de acetonitrila. As outras duas amostras foram colocadas nos frascos de 20 mL e foram agitadas por 4h para serem analisadas.

Analisaram-se as amostras no cromatógrafo gasoso (GC) HP6890, conforme procedimentos descritos no tópico 2.2 de cinética de sorção, bem como os cálculos para transformação e obtenção dos resultados.

A temperatura do laboratório durante os testes foi monitorada, oscilando na faixa de 23 a 25°C e adotou-se igual temperatura na sala de cromatografia, regulando-se o condicionador de ar.

Realizaram-se esses testes em baterias por concentração de soluto e, em posterior análise sequencial, quando necessário as amostras foram armazenadas em geladeira, em função da pouca autonomia de vidraria para o cromatógrafo gasoso (GC) e da rotina do Laboratório de Resíduos do DCS/UFLA.

### 2.3.2 Isotermas de sorção e modelos matemáticos

Os resultados obtidos da concentração da solução de TFN em equilíbrio ou concentração final pós-sorção ( $C_e$ ), permitiram o cálculo das concentrações de TFN sorvidas ao solo ( $S$ ) utilizando-se a equação 8 na qual  $S$  ou  $(x/m)$  é a fração de TFN ( $x$ ) adsorvida por massa de solo ( $\text{mg TFN kg}^{-1}$  ou ppm);  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações de TFN inicial e no equilíbrio ( $\text{mg TFN L}^{-1}$  ou ppm), respectivamente;  $V$  é volume da solução de TFN (L) e  $m$  é a massa de solo (kg).

Os resultados foram utilizados na elaboração dos gráficos das isotermas de sorção ( $S \times C_e$ ), ou seja, na plotagem das concentrações de equilíbrio ( $C_e$ ) para as diferentes frações adsorvidas de pesticida ( $S$ ) para as duas classes texturais.

O modelo matemático de Freundlich foi ajustado aos dados de sorção sendo os parâmetros calculados pela forma linear da equação 13 e 14.

A equação linear dos dados de sorção obtida no gráfico ( $S \times C_e$ ) possibilitou a determinação do coeficiente de distribuição  $K_d$ , definido pela razão entre a concentração do pesticida associado ao solo e a concentração do mesmo na fase líquida, quando o sistema atinge o equilíbrio.

Elaborou-se uma tabela comparativa do ajuste dos dados da sorção da TFN ao modelo de Freundlich e a equação linear. Calculou-se também o  $K_{OC}$  da TFN utilizando-se as equações 9 e 10.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Cinética de sorção da trifluralina em solos de duas classes texturais do Norte de Minas Gerais

A análise prévia da concentração da solução de TFN (testemunhas sem solo e agitação transferidas diretamente para os tubos de cromatografia), utilizada nos testes de cinética I (10 ppm) apresentou como resultados os valores de concentração inicial ( $C_0$ ) de TFN  $C_0 = 8,36$  e  $9,01$  ppm, respectivamente, atreladas aos tratamentos arenoso e argiloso. Estes resultados se referem a perdas de concentração de TFN de  $16,4$  e  $9,9$  % por lipofilicidade, ou seja, por adsorção à vidraria. As análises das soluções testemunhas de TFN sem solo e agitação de 4h realizadas durante o teste de cinética I apresentaram como resultados os valores de concentrações de TFN  $3,03$  e  $3,77$  ppm. São perdas de concentração de TFN por adsorção em vidraria de  $69,7$  e  $62,3\%$ , muito significativas.

Para os testes de cinética II foram feitas análises da concentração para cada tempo conforme dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 Valores de concentração inicial ( $C_0$ ) em ppm da solução de TFN II - 10 e 250 ppm dos testes de cinética de sorção

Tempo de teste (h)	4	8	16	24	48	72
Cinética II 10 ppm	5,4	4,36	4,34	2,31	1,13	1,49
Cinética II 250 ppm	239	219	172	185	207	189

Nota-se que houve variação em termos de redução de concentração inicial (perda do pesticida por adsorção na vidraria ou outro) entre os testes 10 e 250 ppm. A variação foi de modo geral crescente para maiores tempos, de 46 a

85,1% para a concentração 10 ppm e de 4,4 a 31,2% para 250 ppm, o que evidencia a necessidade de se empregar nos testes de sorção de TFN menores tempos de cinética e concentrações iniciais mais elevadas, ou que se utilize um adjuvante ou cossolvente, haja vista a lipofilicidade atestada.

Cooke, Shaw e Colling (2004), em ensaio de sorção, determinaram o coeficiente de partição  $K_d$  da TFN e também consideraram os valores de concentração da TFN de amostras testemunhas (agitadas sem solo) nos cálculos da cinética e sorção, em cada tempo. Ressalta-se que os autores preveniram a precipitação da TFN (baixa solubilidade) usando como cossolvente o metanol, conforme Zhu e Selim (2002), já que utilizaram a TFN P.A., sem adjuvante.

Nos Gráficos 1 a 6 são apresentados os resultados da cinética TFN 10 ppm I e II e 250 ppm II e os respectivos valores de  $K_d$  referentes aos testes realizados com a relação solo:volume de solução de 0.5:10 e 2:45.

Considerando-se os valores supracitados de concentração da TFN (8,36 e 9,01 ppm), nota-se no Gráfico 1 que houve um decréscimo instantâneo da concentração inicial para a de equilíbrio ( $C_e$ ) na faixa de 0,37-0,42 ppm, em torno de 2h e que finalizou-se com 24 h na faixa de 0,17 a 0,32 ppm, a favor da textura argilosa. Todavia, nota-se que os valores são próximos da solubilidade da TFN (0,22 ppm).

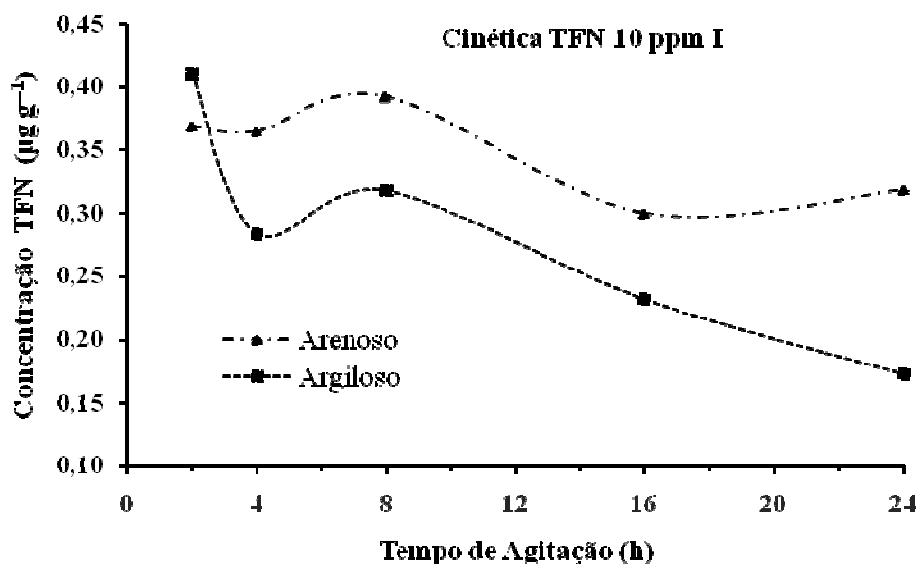


Gráfico 1 Concentração de TFN em equilíbrio na cinética solução 10 ppm I (0,5 g e 10 mL) para classes texturais argilosa e arenosa

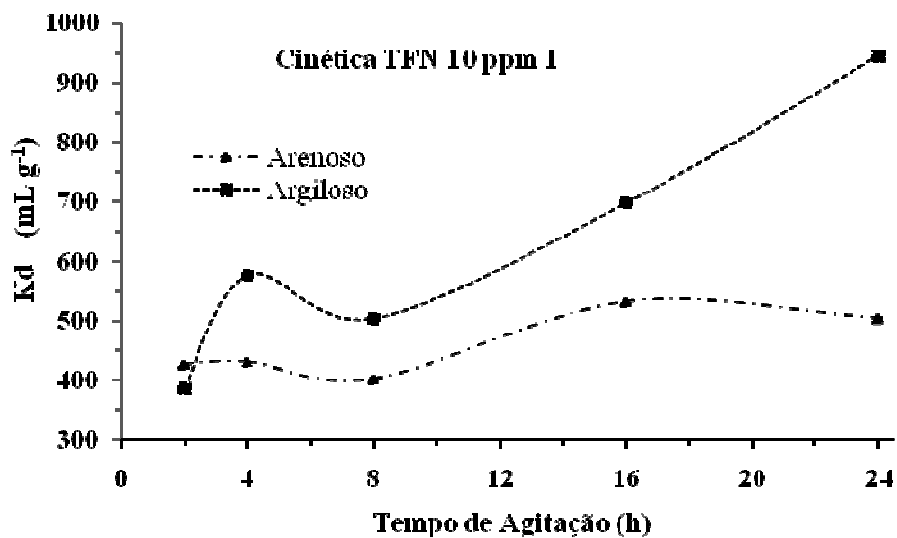


Gráfico 2 Valores de K<sub>d</sub> do teste de cinética da solução TFN 10 ppm I (0,5 g e 10 mL) para classes texturais argilosa e arenosa

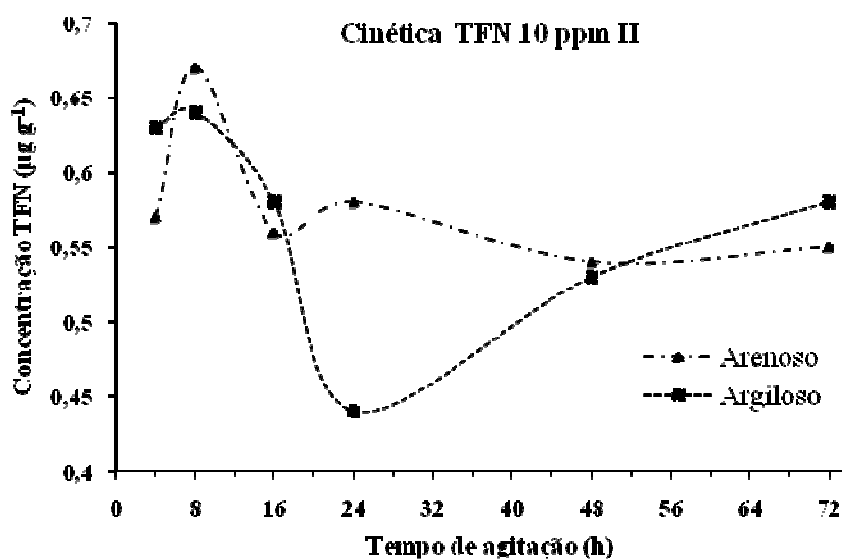


Gráfico 3 Concentração de TFN em equilíbrio na cinética da solução inicial de 10 ppm II (2 g em 45 mL) para classes texturais argilosa e arenosa

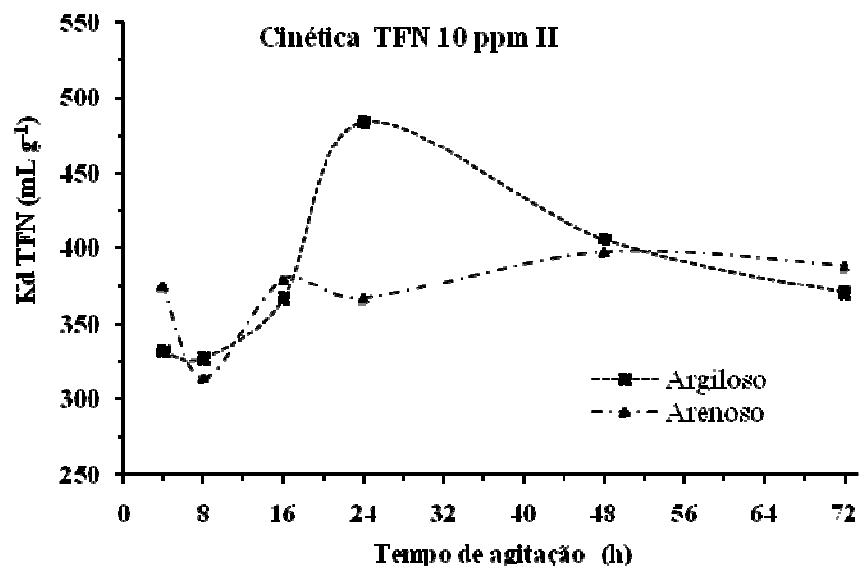


Gráfico 4 Valores de  $K_d$  do teste de cinética da solução TFN 10 ppm II (2 g e 45 mL) para classes texturais argilosa e arenosa

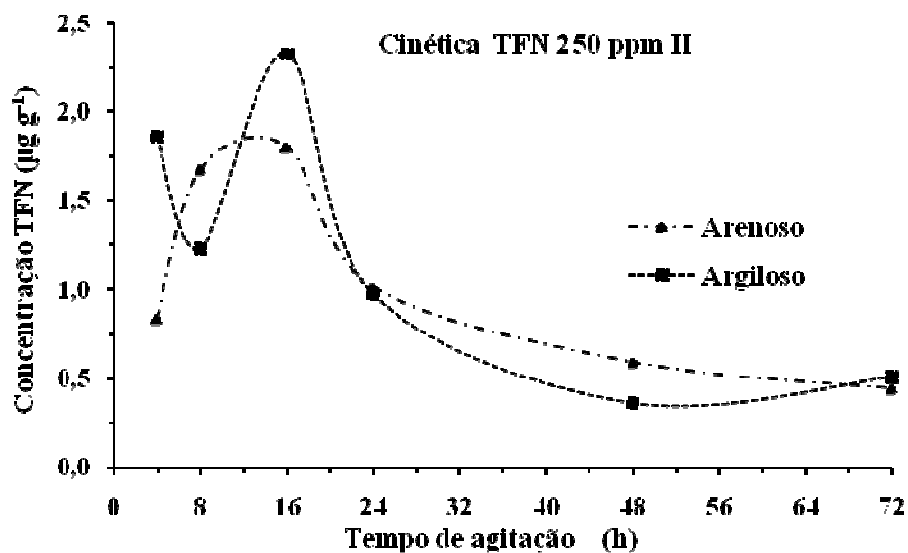


Gráfico 5 Concentração de TFN em equilíbrio na cinética da solução 250 ppm II (2 g em 45 mL) para classes texturais argilosa e arenosa de solos

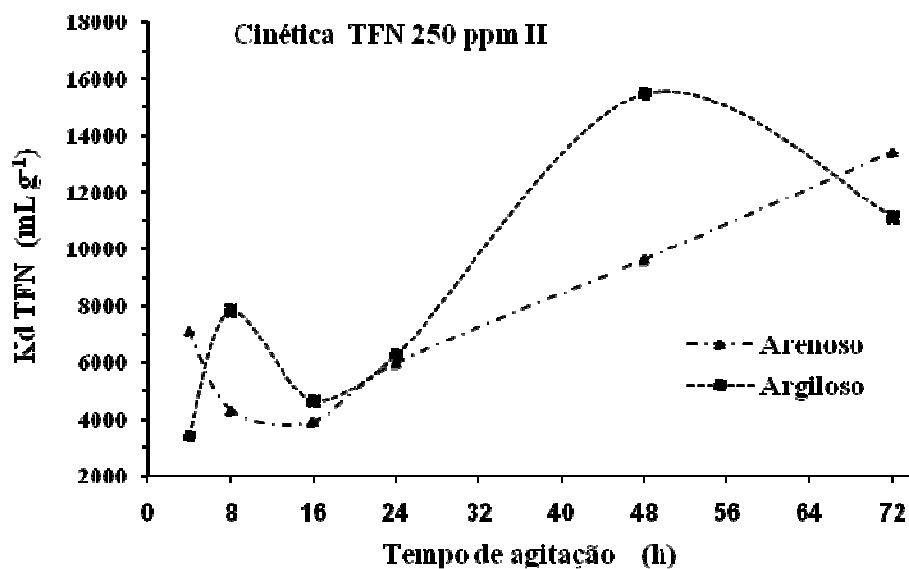


Gráfico 6 Valores de  $K_d$  do teste de cinética da solução TFN 250 ppm II (2 g e 5 mL) para classes texturais argilosa e arenosa de solos

Em termos percentuais, a cinética de sorção da TFN I e II no menor tempo (2 a 4h) representou de 92 a 96% de adsorção da sua concentração inicial. Assim, o tempo ótimo de sorção da TFN se manteve abaixo de 4h, dada a diferença da concentração inicial para a concentração de equilíbrio dos testes. Concluiu-se que, para as condições do teste, o tempo necessário verificado para a cinética de sorção da TFN se processa em 4 h ou menos. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Cooke, Shaw e Colling (2004) e Tavares et al. (1996).

Entre as classes texturais houve inicialmente pequena diferença na concentração de equilíbrio da TFN, em torno de 0,7 ppm e de modo uniforme, e que com o tempo estabilizou-se em 0,15 ppm a favor da textura argilosa (maior sorção). Entretanto, tal diferença é muito pequena quando relacionada à concentração inicial. Nota-se que para a textura argilosa uma trajetória retilínea bem definida de decréscimo de concentração de equilíbrio, o que expressa a evolução de sorção da molécula neste solo com o tempo, e que finalizaria em pouco tempo com a quase totalidade sorvida.

Ressalta-se que o tempo ótimo de sorção variou de 4 a 8h, dada a acentuada queda da concentração inicial. Optou-se por adotar 8h nos testes de sorção para atender às duas concentrações e padronizar os testes.

Cooke, Shaw e Colling (2004) realizaram testes de sorção e cinética em solos com teores de carbono orgânico variando de 1,75 a 4,23% e argila de 5,7 a 20,7%. Aplicaram  $128 \text{ ng mL}^{-1}$  TFN em amostras triplicadas de 3 g de solo em 15 mL de solução. Testou-se a cinética da TFN com tempos de agitação de 0,5; 2; 6; 18; 24 e 48h e centrifugação à 2700 rpm por 10 minutos. Constatou-se em análises de soluções testemunhas sem solos uma variação de concentração inicial de 0,09 a  $0,07 \mu\text{g mL}^{-1}$ . As análises das amostras de 0.5 h de agitação indicaram sorção superior a 92% da concentração inicial ( $C_e = 0,003 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), com estabilização final em 24 h de sorção de 95 a 98% da concentração inicial.

As análises foram feitas em GFC (gel filtration chromatography). Estes resultados assemelham-se aos do ensaio do presente trabalho.

Tavares et al. (1996) estudaram a adsorção da TFN e sua cinética em solo PVA com 19% de argila e 2,7% de M.O. Utilizou nos testes de cinética amostras com 1 g de solo e 10 mL de solução 65 ppm TFN, agitação de 12; 14; 18 ; 21 e 36 h com centrifugação à 3000 rpm por 20 minutos. Os resultados das análises em HPLC mostraram sorção superior a 98% da concentração inicial em menos de 12 h, o que também corrobora os resultados obtidos neste trabalho.

Segundo Barizon (2004), no método “Batch” o coeficiente de partição  $K_d$  é obtido com uma única concentração do pesticida, ao passo que o coeficiente de Freundlich  $K_f$  é obtido mediante ajuste dos dados experimentais para várias concentrações. As Figuras 14, 16 e 18 revestem-se de importância devido à exposição individualizada dos coeficientes de partição ( $K_d$ ) em tempos diferenciados de sorção para uma única concentração de TFN. Expressa, portanto, a evolução das reações de sorção de modo mais puntual, ou seja, mostra a capacidade da molécula em expressar sua afinidade com o solo em função do tempo de agitação, que representa a excitação necessária dos átomos das partículas (spinning) para que ocorram as reações, tanto do pesticida, como dos íons em troca nos sítios dos coloides. O aumento da superfície específica do substrato também é um fator dependente do tempo de agitação, efetivamente para solos de maior reatividade (frações coloidais).

Analisando-se a evolução da sorção dos testes de cinética e da razão solo:solução, notou-se que para 10 ppm I houve uma evolução da sorção de 96 para 98,2% entre os tempos extremos, com os valores de  $K_d$  médios variando de 400 a 900 mL g<sup>-1</sup> (Gráfico 2) com pouca superioridade inicial para a classe textural de solo argilosa, mas relevante no tempo final. Nos testes 10 ppm II (Gráfico 2) houve semelhante evolução da sorção de 93,5 a 94,2% e os valores médios de  $K_d$  variaram de 350 a 390 mL g<sup>-1</sup> sem diferenças expressivas entre as

classes texturais. Os testes 250 ppm II apresentaram valores evolutivos de sorção variando de 99 a 99,8% e de  $K_d$  2.000 a 14.000 mL g<sup>-1</sup>, pouco superiores no início e final para o solo arenoso (Figura 19).

Para a concentração de TFN 250 ppm, na Figura 18 notou-se que a sorção é mais lenta, apresentando valores máximos iniciais (16 h) de concentração de equilíbrio aproximada de 2,3 µg g<sup>-1</sup> e estabilizados em 72 h de concentração de equilíbrio 0,5 µg g<sup>-1</sup>, com trajetória descendente contínua para ambas texturas.

Os coeficiente  $K_d$  observados para a concentração de 250 ppm (Figura 19) descreveram aparentemente duas hipotéticas etapas (A e B) de sorção, a primeira até 12 a 16 h e a segunda posterior as 16 h e se estendendo até 48 h, onde se estabilizou. As supostas etapas apresentaram valores aproximados de  $K_d$  de 3000 a 8000 mL g<sup>-1</sup> (A) e de 10000 a 16000 mL g<sup>-1</sup> (B), estabilizando-se em condições próximas para as duas texturas, com valores médios de 11.000 para textura argilosa e 13.000 para arenosa.

Os valores de  $K_d$  expressaram para a textura argilosa uma trajetória ascendente em tempos crescentes do teste, demonstrando ao final do teste um potencial cinético de sorção desconhecido, porém já limitado pela massa remanescente de pesticida. Para a textura arenosa percebe-se a estabilização na etapa final do teste. Os valores encontrados de  $K_d$  da TFN nas Gráficos 2,4 e 6 para as classes texturais de solos revelaram elevada capacidade de sorção e afinidade, com evidente superioridade para a cinética I e para a textura argilosa, nas condições do teste.

Cooke, Shaw e Colling (2004), em trabalho supracitado, obtiveram resultados de sorção em testes de cinética de TFN para cinco solos, com variação de valores de  $K_d$  de 106 a 294 µg mL<sup>-1</sup>. Francioso et al. (1992), em trabalho supracitado semelhante com sorção de TFN, encontraram



$K_d = 50$  a  $6600 \mu\text{g mL}^{-1}$ , em função de características físico-químicas muito diferenciadas dos solos.

A razão de se testar maior massa de solo nos testes de sorção é conhecer a variação da sorção da TFN para variação de massa de substrato dada a sua elevada lipofilicidade. Contudo, a proporção solo:solução utilizada foi pouco alterada, com redução de 0,05 para 0,044.

Os resultados dos testes de cinética evidenciaram que proporcionalmente maior massa de solo induz maior sorção, apesar da razão solo:solução estar reduzida, e estão de acordo com os resultados encontrados por Grover e Hance (1970), que verificaram decréscimos em sorção para aumentos da relação solo:solução, em experimento com relações variando de 0,5:1 a 4:1.

### 3.2 Sorção da TFN em duas classes texturais de solos do Norte de Minas Gerais

Os resultados médios da concentração inicial de TFN das amostras (padrão e testemunhas) dos testes de sorção estão apresentados na Tabela 2. Os valores evidenciam a lipofilicidade e variação da concentração da molécula TFN na solução (alta precipitação). As isotermas lineares e de Freundlich dos testes de sorção da TFN nos solos estão representadas nos Gráficos 7 a 12.

Tabela 2 Valores de concentração inicial ( $C_0$ ) e testemunhas em ppm da solução de TFN nos testes de sorção

Conc. TFN ppm	0,1	1	10	50	100	150	200	250
$C_0$ <sup>1</sup>	0,15	1,04	10	45	119	150	198	284
Testemunha <sup>1,2</sup>	0,085	0,34	3,36	22,8	93	94	165,8	224

<sup>1</sup>Média de 3 repetições. <sup>2</sup>Testemunha-agitação correspondente aos tempos teste

No Gráfico 7 é apresentada a isoterma linear da TFN para classe textural de solo argiloso e expressa elevada sorção da TFN, com  $K_d = 4390,2 \mu\text{g g}^{-1}$  apesar do baixo coeficiente de correlação ( $r^2 = 0,54$ ). A isoterma linear da TFN para classe textural de solo arenosa (Figura 22) expressou também uma elevada sorção com  $K_d = 2806,6 \mu\text{g g}^{-1}$  com melhor ajuste de dados ( $r^2 = 0,84$ ).

Tavares et al. (1996) estudaram a adsorção da TFN elaborando isoterma de adsorção para um solo PVA com 19% de argila e 2,7% de M.O. Testaram a sorção do solo em isoterma com concentrações de TFN de 0,5, 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100 e 200  $\text{mg L}^{-1}$ . Obtiveram  $\log K_f = 2,16 \pm 0,2$ , ou  $K_f = 114$  a  $128 \mu\text{g g}^{-1}$ , o que indica elevada sorção da TFN no solo.

Furlan (1992), em análise comparativa de sorção de solução de TFN (concentrações 1; 5; 10; 15 e 20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) em 2 solos (PV e LV) sob uso agrícola, mata nativa e ainda ambos sob queimada, obteve média de 92 a 93% de sua sorção, 1,2 a 2,5% de dessorção e valores de  $K_f = 111$  a  $188 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Peter e Weber (1985) estudaram a sorção de TFN elaborando isotermas de 9 solos com teores de matéria orgânica variando de 0,7 a 7,7% e carbono orgânico de 0,25 a 7,17%. Amostras de 0,4 g de solo com 0,12 e 0,24  $\mu\text{M}$  de TFN foram agitadas por 4 h e posteriormente agitadas por 10 minutos a 10.000 rpm. Estes autores relataram como resultados valores de  $K_f$  de 13,1 a  $238,8 \mu\text{g g}^{-1}$ .

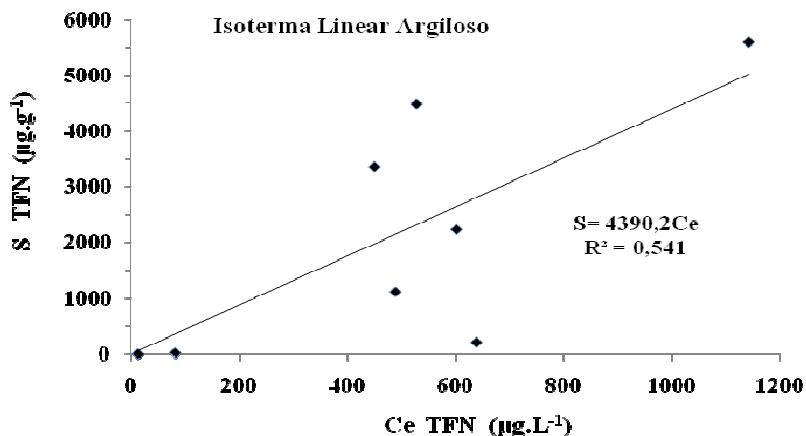


Gráfico 7 Isotermas de sorção de TFN de classe textural de solo argilosa do Norte de Minas a 25°C

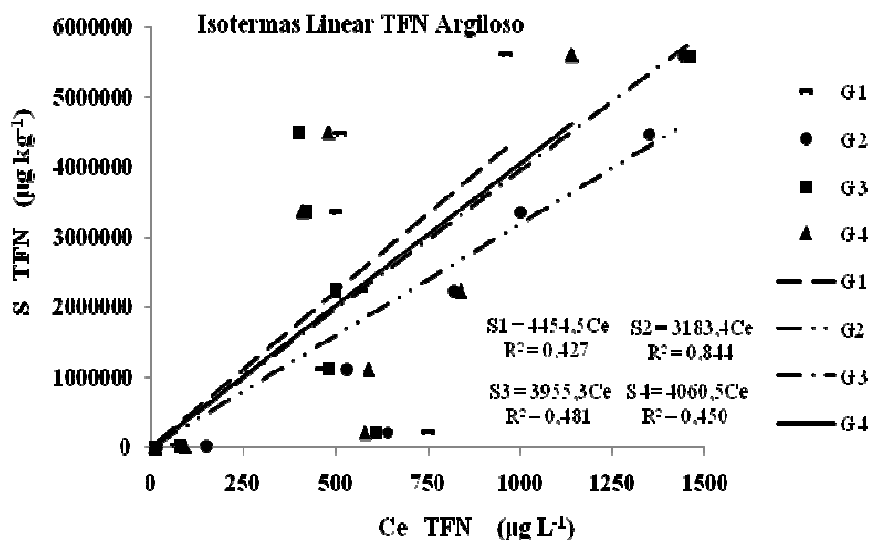


Gráfico 8 Isotermas de sorção de TFN de classe textural de solo argilosa do Norte de Minas a 25°C. Repetições G1 a G4

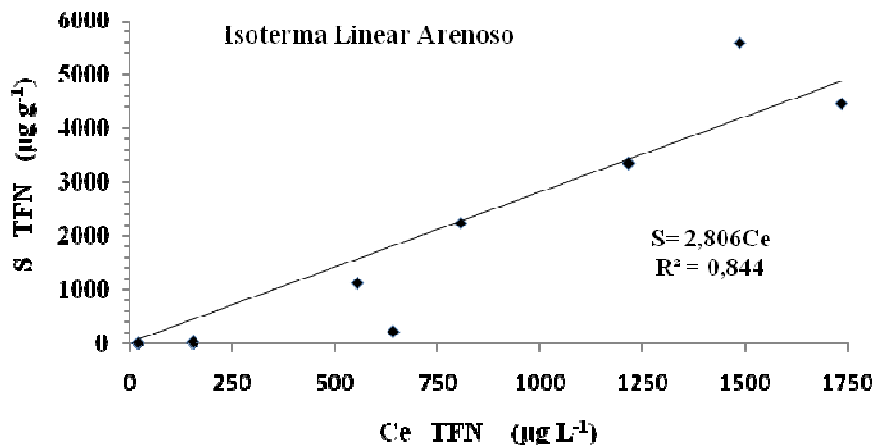


Gráfico 9 Isotermas de sorção de TFN de classe textural de solo arenosa do Norte de Minas a 25°C

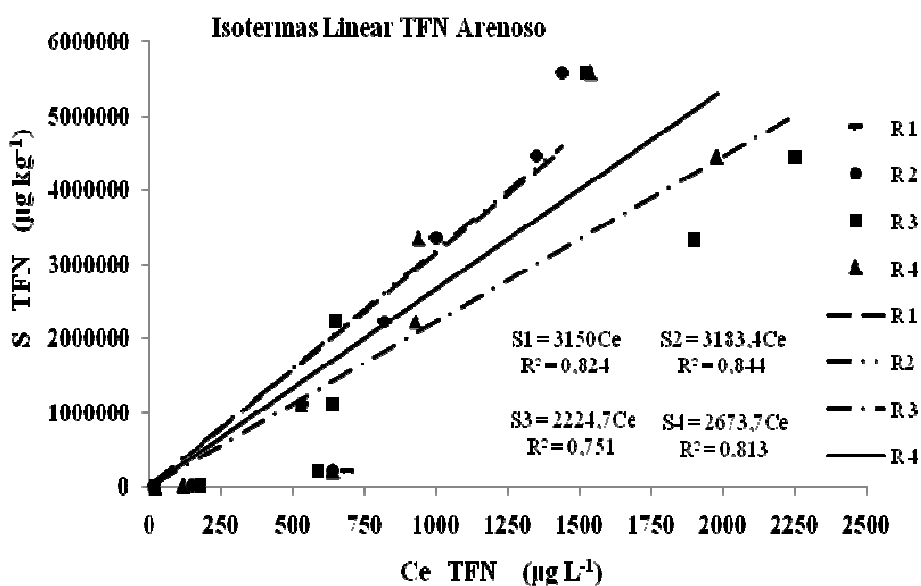


Gráfico 10 Isotermas de sorção linear de TFN de classe textural de solo arenosa do Norte de Minas a 25°C (4 repetições)

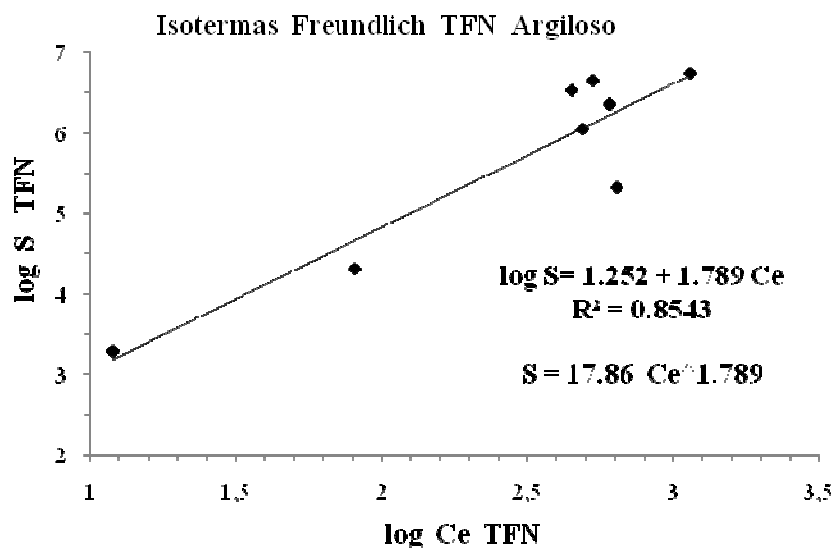


Gráfico 11 Isotermas de Freundlich de sorção da TFN de classe textural de solo argiloso do Norte de Minas, a 25°C

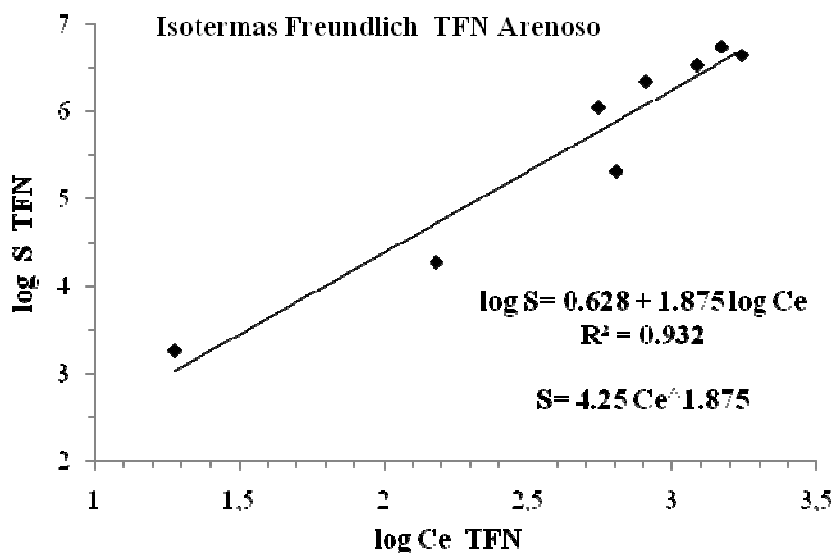


Gráfico 12 Isotermas de Freundlich de sorção da TFN da classe textural de solo arenoso do Norte de Minas, a 25°C

Os testes de sorção da TFN deste trabalho realizados com tempo de 8 h de agitação, estabelecido na cinética de sorção para as concentrações de 0,1, 1, 10, 50, 100, 150, 200 e 250 ppm, apresentaram como resultado das isotermas lineares de sorção a 25° C para as classes texturais de solo argilosa e arenosa, os valores listados na Tabela 3 e 4.

Tabela 3 Coeficientes de sorção linear ( $K_d$ ) da trifluralina em concentrações diferenciadas para as classes texturais de solos argilosa e arenosa

Solo	Concentração Trifluralina (ppm)							
	0,1	1	10	50	100	150	200	250
Argiloso	278	267	332	2075	4628	7509	8799	5746
Arenoso	162	134	329	1818	3352	2989	2686	4725

Tabela 4 Ajuste de dados de sorção da TFN ao modelo de Freundlich e a equação linear para duas classes texturais de solos

Classe Textural	Equação de Freundlich			Equação Linear				
	$K_f$	1/n	$R^2$	$K_d$	$R^2$	$K_{OC}$	MO	C
Arenosa	4,25	1,875	0,93	2806,6	0,84	1624	1,0	1,72
Argilosa	17,86	1,789	0,85	4390,2	0,54	821	3,1	5,34

Ao se comparar estes coeficientes das isotermas lineares de sorção de TFN com os coeficientes de trabalhos semelhantes citados na revisão (COOKE; SHAW; COLLING, 2004; FRANCIOSO et al., 1992; FURLAN, 1992; PETER; WEBER, 1985; TAVARES et al., 1996) nota-se que são menores que os do presente trabalho. Os valores de  $K_d$  da sorção a partir da concentração 50 ppm indicaram forte elevação, ou seja, forte adsorção da TFN, seja em solo arenoso ou argiloso.

Os coeficientes de Freundlich apresentaram-se bem superiores aos demais trabalhos semelhantes supracitados (COOKE; SHAW; COLLING, 2004;

FRANCIOSO et al., 1992; FURLAN, 1992; PETER; WEBER, 1985; TAVARES et al., 1996), o que pode ser atribuído às condições diferenciadas de componentes orgânicos e reativos do solo (matéria orgânica, argila e outros materiais orgânicos) pelos quais a TFN tem grande afinidade, além das concentrações diferentes empregadas nestes ensaios. Considerou-se que os resultados não se ajustaram bem à equação empírica da isoterma de Freundlich, devido aos coeficientes lineares superiores a 1, apesar dos valores de  $R^2$  acima de 0,85.

Segundo Green e Karickhoff (1990), quando o grau de interação adsorbato/adsorvente  $1/n$  é maior que 1 as moléculas previamente sorvidas levam a uma modificação na superfície, favorecendo a sorção posterior, o que sugere o emprego do modelo de transporte-adsorção de solutos em não equilíbrio (two site) no estudo de mobilidade.

Considerando-se as perdas da TFN na concentração inicial, a sua alta lipofilicidade, as afirmações de pesquisadores da formação de resíduo-ligado em torno de 43% de sua concentração, e concentrações de equilíbrio das soluções sempre diminutas (menos de 5% da concentração inicial ou próximas da  $S_w = 0,22$  ppm), era de se esperar que os coeficientes de partição  $K_d$  e  $K_f$  fossem mais elevados, haja vista que a diferença entre concentração inicial e concentração final fica atribuída à sorção pelo solo, em sítios de troca, desconsiderando sua precipitação, o resíduo-ligado e os metabólitos (superior a 10).

#### 4 CONCLUSÕES

Concluiu-se, nas condições do experimento, que o tempo de 4 a 8h é suficiente para que ocorra quase a totalidade das reações de sorção da trifluralina, sem diferenças discrepantes entre as classes texturais de solos.

A cinética da sorção da trifluralina apresentou, de modo geral, elevados valores de  $K_d$ , com superioridade para o solo argiloso. A razão solo:solução 0,5:10 na concentração 10 ppm se mostrou mais adsorvente que 2:45 (g:mL).

As isotermas de sorção da trifluralina confirmam a molécula como altamente lipofílica e superioridade para a classe textural argilosa, porém, sem bons ajustes à equação empírica da isoterma de Freundlich para ambas as classes.



## REFERÊNCIAS

BARIZON, M. R. R. **Sorção e transporte de pesticidas sob condições de não equilíbrio**. 2004. 107 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2004.

COOKE, M. C.; SHAW, G.; COLLING, D. C. Determination of solid-liquid partition coefficients (Kd) for herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 132, n. 3, p. 541-552, Dec. 2004.

FRANCIOSO, O. et al. Sorption of atrazine and trifluralin in relation to the physio-chemical characteristics of selected soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 123/124, p. 503-512, Aug. 1992.

FURLAN, G. R. **Efeito da queimada na adsorção, dessorção e mobilidade dos herbicidas 2,4-D, Ametrina e Trifluralina em dois solos da região Amazônica**. 1992. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1992.

GREEN, R. E.; KARICHKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 140-165.

GROVER, R.; HANCE, R. J. Effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine. **Soil Science**, Madison, v. 109, n. 2, p. 136-138, 1970.

PETER, J. C.; WEBER, J. Adsorption and efficacy of trifluralin and butralin as influenced by soil properties. **Weed Science**, Champaign, v. 33, n. 6, p. 861-867, Nov. 1985.

TAVARES, M. C. H. et al. Estudo da adsorção-dessorção da trifluralina em solo e em ácido húmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 6, p. 605-612, nov./dez. 1996.

ZHU, H.; SELIM, H. M. Retention and mobility of deltamethrin in soils: I., adsorption-desorption. **Soil Science**, Madison, v. 167, n. 8, p. 513-523, Aug. 2002.

## **CAPÍTULO 4**

### **DESLOCAMENTO MISCÍVEL DE SOLUÇÃO DE TRIFLURALINA EM COLUNAS DE SOLO**

## RESUMO

O estudo da mobilidade de solutos pesticidas nos solos auxilia na previsão da contaminação ambiental e outras práticas, tais como a aplicação de herbicidas na prevenção à intrusão radicular em gotejamento subsuperficial. Tal estudo, quando realizado pela técnica do deslocamento miscível em colunas de solos, possibilita a obtenção em laboratório dos parâmetros hidrodispersivos, coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D), fator de retardamento (R) e coeficiente de partição ( $K_d$ ) para aplicação em programas e modelos matemáticos de transporte de solutos. Esta técnica avalia a dinâmica de sorção de pesticidas em condições de fluxo e interação solo-solução, modo mais semelhante ao da aplicação do pesticida em subsuperfície. Os resultados são expressos por curvas de eluição que indicam para um pré-determinado volume de fluxo de solução, relativo à unidade de porosidade total da coluna, a massa de pesticida deslocada em relação a uma concentração inicial da solução. O objetivo deste trabalho foi estudar a mobilidade do herbicida trifluralina em solos, das classes texturais argilosa e arenosa, representativos do Norte de Minas Gerais, com fins de prevenção à intrusão radicular em gotejo subsuperficial. Empregou-se a metodologia de deslocamento miscível em colunas de solos e elaborou-se curvas de eluição do composto para estimar os parâmetros D, R e o  $K_d$ , através do tempo de residência do soluto na coluna. Utilizaram-se amostras de solos da classe textural arenosa com teores de argila e matéria orgânica de 18 e 1,0% e as da classe argilosa 40 e 3,1%, respectivamente. Deslocou-se solução de trifluralina a 45 ppm em colunas de solos por 4,9 a 7,4 volumes porosos, e analisou-se o eluente coletado por cromatografia gasosa. Empregou-se o programa Stanmod na análise do eluente para as condições de um sítio de sorção (sorção instantânea) em comparação com a condição de dois sítios (sorção instantânea e lenta). As curvas de eluição analisadas indicaram que houve melhor ajuste dos dados à condição de sorção instantânea. A trifluralina deslocada atingiu em média nos testes valores abaixo de 4% da concentração relativa para um volume poroso, o que a classifica como molécula altamente interativa. Os valores encontrados de R, D e  $K_d$  classificaram a molécula trifluralina como de alta lipofilicidade, pouca mobilidade e baixo risco de contaminação, em presença de argila e matéria orgânica. A menor sorção da trifluralina nos solos da classe textural arenosa em relação à argilosa, expressa por menores valores de  $K_d$  pode ser atribuída aos teores diferenciados de material orgânico e argila e ao fluxo mais elevado que os da classe textural argilosa durante o deslocamento miscível. Os parâmetros de transporte da TFN obtidos sinalizaram que seu movimento solo é retardado por forte adsorção à fase sólida. Isto se deve às suas propriedades físico-químicas, aos teores de matéria orgânica e argila dos solos, à alta retenção e baixa condutividade

hidráulica. Há indícios de que a adsorção da TFN possa finalizar apenas em uma fase lenta, quando sob baixas concentrações.

## ABSTRACT

Mobility of pesticides in soils can be evaluated to predict environmental contamination when they are used for several purposes, including as prevention of root intrusion in sub-surface drip irrigation (SDI). When this mobility is evaluated by miscible displacement experiments in soil columns, the hydrodynamic coefficient of dispersion ( $D$ ), the retardation factor ( $R$ ) and the partition coefficient ( $K_d$ ) to be obtained can all be used to predict pesticide movement in soils. This technique evaluates pesticide movement in a manner similar to its behavior in the field. Results are expressed through breakthrough curves. This research analyzed miscible displacement of trifluralin in soils samples (clay and sandy) from north part of Minas Gerais state, in Brazil, used to prevent root intrusion in sub-surface drip irrigated sugarcane. At sandy samples, the clay fraction was 18% and organic matter 1.0%. For clay soil samples these values, were respectively, 40 and 3.1%. TFN solution 45 ppm were displaced with volumes equivalent to 4.9 to 7.4 pore volumes and the effluent analyzed by gas chromatography. The software Stanmod was used to fit the breakthrough curves, considering one site (instantaneous sorption) and two site (instantaneous and slow sorption). Better fitting was obtained for one site model. For one pore volume, the relative concentration was not higher than 0.04 indicating high interaction between the molecule and soil particles. Values of  $R$ ,  $D$  and  $K_d$  are typical of high lipophilic character, low mobility and low risk of contamination when clay and organic matter are present. Lower sorption of TFN in sandy samples can be attributed to lower values of clay and organic matter contents, as well as higher flux. The high sorption of TFN can be considered as result of strong adsorption to solid phase, due to its chemical and physical properties, organic matter and clay contents, high retention by soil particles and low hydraulic conductivity.

## 1 INTRODUÇÃO

A concentração relativa de solutos na fase líquida governa não apenas a retenção e o transporte de água dentro dos solos, mas também contribui para o nosso conhecimento e manejo da qualidade de água dentro dos solos e a percolada abaixo da profundidade do sistema radicular das plantas, em zona não saturada (NIELSEN et al., 1997).

O método de colunas de solo ou deslocamento miscível de solutos permite a avaliação do comportamento sortivo de pesticidas. Estudos de transporte de pesticidas em colunas de solo possibilitam a obtenção de dados em laboratório com grande aplicabilidade em campo, simulando a lixiviação de solutos a partir da aplicação de quantidades de água comparáveis àquelas decorrentes de chuvas naturais (BOEIRA; SOUZA, 2005; CORREA, 1996; LIMA, 2004).

As equações que consideram a condição de não equilíbrio de sorção, fundamentadas na forma de um modelo bicontínuo representadas por processos químicos (sorção em dois diferentes tipos de sítio de sorção, um em equilíbrio direto com a solução – sorção instantânea; e outro em não equilíbrio – sorção dependente do tempo) ou físicos (a matriz do solo consistindo de uma região onde a água se move e outra onde não há o movimento da água, mas há o movimento do soluto) têm sido usadas com sucesso no deslocamento miscível para prever o transporte de solutos que reagem com a matriz (CAMERON; KLUTE, 1977; GENUCHTEN; WIERENGA; O'CONNOR, 1977; GUO; WAGENET, 1999; KOOKANA; SCHULLER; AYLMORE, 1993). Ambos os modelos, baseados nos processos químicos e físicos de não equilíbrio de sorção, podem ser descritos numa mesma equação matemática (NKEDI-KIZZA et al., 1984).

Os resultados de experimentos de deslocamento miscível são geralmente interpretados mediante análise das mudanças de concentração do soluto no efluente de uma coluna de solo, expressos sob a forma padronizada denominada curva de efluente. Biggar e Nielsen (1962, 1976) e Nielsen e Biggar (1961, 1962) verificaram, experimentalmente, que o formato e a posição das curvas de efluente dependem, para um mesmo tipo de solo, do tamanho dos agregados e da grandeza da velocidade convectiva. As curvas de efluente obtidas experimentalmente podem ser descritas por meio de modelos matemáticos.

No deslocamento miscível, a modelagem da curva de eluição do composto permite calcular alguns parâmetros, como o coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $D$ ), fator de retardamento ( $R$ ) e coeficiente de adsorção ( $K_d$ ), através do tempo de residência do soluto na coluna. Assim, a sorção é determinada sob condição semelhante àquela encontrada no campo.

O objetivo deste trabalho foi estudar a mobilidade da trifluralina em condições de fluxo e interação solo-solução semelhante à de uma aplicação do herbicida no gotejamento em subsuperfície, e determinar os parâmetros de transporte.



## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Montagem e preparo das colunas de solos

O deslocamento miscível em colunas de solos foi realizado utilizando-se amostras de solo deformadas de duas classes texturais após seu preparo em TFSA, conforme descrito no tópico 2.1 do Capítulo 2. Estabeleceu-se uma padronização de procedimentos para o preenchimento mais homogêneo possível das colunas de solo (empacotamento). Inicialmente completaram-se os anéis cilíndricos de aço inoxidável (5,34 cm de diâmetro e 6 cm de altura) com solos das duas classes texturais, colocando-se quatro porções iguais de volumes conhecidos e imprimindo por camada sobreposta (1,5 cm) uma compactação feita por seções de mesmo número de leves compressões com um disco de madeira de diâmetro pouco inferior ao diâmetro interno do cilindro. Na base do anel colocou-se como tela um tecido, denominado Amorim, de tamanho superior ao diâmetro do anel o suficiente para ser preso ao anel por uma liga elástica, com a finalidade de reter o solo. Retirou-se o solo para pesagem, estabelecendo-se assim as amostras padrão de pesos/volumes uniformes para três repetições.

Dando sequência à montagem do sistema (permeâmetro de carga constante - Figuras 26 e 27), sobrepôs-se ao cilindro contendo solo um cilindro idêntico vazio, conectados por uma luva de borracha, e ambos suportados por um funil de vidro preso por garra e acoplado a uma haste.

O cilindro superior continha uma fita interna com indicação métrica para referenciar e manter uma carga hidráulica constante de 4 cm de altura. O aparato do ensaio constou de dois frascos de Mariotte, um com 18 L de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, para prevenir possível desestabilização de agregados do solo (dispersão) e homogeneizar a força iônica da solução do solo, e outro com 18 L de solução de TFN 100 ppm do produto comercial (44,5 ppm i.a.).

Os dois frascos tinham como conexão de saída individual um microtubo plástico que apresentava em sua extremidade um dosador de fluxo (dosador de soro hospitalar) e em sua interligação um minirregistro plástico de dupla entrada que possibilitava a mudança imediata opcional dos frascos. Na saída do minirregistro acoplou-se um pequeno microtubo que se inseria no interior do anel superior. Os anéis tinham um desnível de 5 cm para a extremidade inferior do tubo interno dos Mariottes (nível de carga hidráulica) a fim de garantir um fluxo em regime permanente para as soluções, evitando oscilação de carga hidráulica e transbordamento do anel.

Utilizaram-se ainda os seguintes materiais no conjunto dos testes: trinta e oito frascos de 10 mL com tampa para a coleta dos efluentes de TFN, identificados e tarados, quatro beckers de 10 mL para a coleta da solução lixiviada de  $\text{CaCl}_2$ , um Becker de 50 mL para a coleta de um volume “tampão” da solução TFN, um cronômetro, uma seringa de tamanho médio e um termômetro.

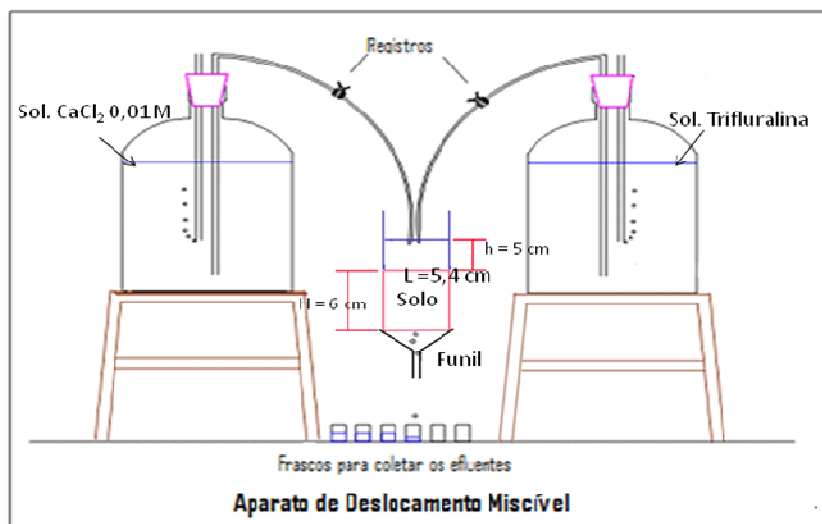


Figura 1 Aparato teórico dos ensaios de deslocamento miscível. UFLA/DEG, Lavras-MG, 2010



Figura 2 Aparato dos ensaios de deslocamento miscível. UFLA/DEG, Lavras-MG, 2010

## 2.2 Ensaios de deslocamento miscível da trifluralina em colunas de solos

Os ensaios consistiram de lixiviação inicial da solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01M na coluna. A solução foi passada através do solo até a estabilização do fluxo em regime permanente, o que pode ser comprovado pela igualdade de tempo nas coletas deste efluente em Becker de 10 mL. No momento de se efetuar a troca de soluções de  $\text{CaCl}_2$  para a TFN, retirou-se o volume remanescente de  $\text{CaCl}_2$  do interior do anel superior com uma seringa, inverteu-se a saída do registro e adicionou-se igual volume “tampão” de solução TFN retirada do Mariotte previamente ao teste, com um becker de 50 mL, a fim de manter a carga hidráulica e fluxo constante.

Na sequência, iniciou-se a coleta e pesagem de 38 frascos de solução TFN efluente registrando-se o tempo de cada coleta. Tal número de frascos se deveu ao objetivo de lixiviar pela coluna 4,5 a 7,4 volumes de poros (VP). Coletaram-se como testemunhas três amostras (mesmo volume das demais) da solução TFN sem passar pela coluna de solo, a fim de comprovar a concentração real da solução ( $C_0$ ). Após a coleta fez-se a retirada individual de alíquotas de 0,5mL de todos os frascos e transferiu-se para frascos de 1,5 mL identificados, contendo 0,5 mL de acetonitrila. Os frascos, em total de 41, foram conservados em geladeira para posterior análise cromatográfica conforme descrito no tópico 2.3.1 do capítulo 2.

A solução de TFN foi renovada na metade dos ensaios (aos três dias), a fim de manter boa homogeneidade do produto dada a sua fotossensibilidade. Anteriormente a cada ensaio (repetição) a solução era agitada no Mariotte para promover uma suspensão uniforme, dada a sua baixa solubilidade. A temperatura ambiente registrada durante os testes se manteve entre 23 e 26° C.

### **2.3 Análise de deslocamento miscível da trifluralina em colunas de solos**

Os resultados das análises cromatográficas indicando a concentração de TFN eluente foram tabulados e ajustados para a elaboração das curvas de eluição. Os parâmetros hidrodispersivos foram determinados por meio de ajuste dos dados utilizando-se o modelo de transporte que melhor reproduzisse as condições de ensaio. Os ajustes foram realizados de forma a minimizar os desvios entre a curva calculada e os dados experimentais (GENUCHTEN; WIERENGA, 1986).

Como modelo da curva de eluição foram utilizados modelos de transporte baseados na equação de convecção-dispersão, considerando o não equilíbrio de sorção químico. Ajustou-se os dados em condição de não equilíbrio com o programa Stanmod para as condições one e two sites (sorção instantânea e sorção instantânea + sorção lenta), e condição de contorno third type. Considerou-se o melhor ajuste para modelar as curvas de eluição da TFN e estimar os parâmetros de transporte.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físico-hídricas das duas classes texturais dos solos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Características físico-hídricas dos solos das duas classes texturais utilizados nas colunas dos ensaios de lixiviação de solução de trifluralina (valores médios). DEG/UFLA, Lavras (MG), 2010

Parâmetros	Arenoso	Argiloso
Densidade global, $\rho_g$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,48	1,21
Densidade real, $\rho_r$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2,53	2,53
Umidade do solo, $\theta$ ( $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ )	0,45	0,56
Massa de solo, Ms (Kg)	0,20	0,16
Matéria Orgânica (%)	1,0	3,1
Volume de poros, $V_p$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	56,48	71,24
Velocidade real, $v$ , ( $\text{cm h}^{-1}$ )	97,44	39,42
Densidade de fluxo, $q$ ( $\text{m h}^{-1}$ )	41,03	20,78
Condutividade hid., $K_o$ ( $\text{cm h}^{-1}$ )	4,62	12,47

Os valores das concentrações iniciais da TFN nas amostras de solução no momento da realização dos seis testes de deslocamento miscível foram 32,1; 25,5 e 20,1 ppm para a classe textural argilosa e 8,47; 5,96 e 3,45 ppm para a arenosa. A forte e contínua adsorção da TFN ao solo diminuiu sua concentração da fase aquosa ( $C_e$ ), o que pode ser comprovado pelas concentrações de TFN dos resultados analíticos (apêndice 1), sempre muito baixos em relação à concentração inicial ( $C_o$ ), o que é corroborado por MacCarthy e Zachara (1989). Este fato constitui importante observação para seu emprego no campo, já que sua aplicação em gotejo subsuperficial a coloca diretamente em contato com os

materiais (metais, PVC e polietileno) dos equipamentos de irrigação antes de atingir o solo, provavelmente adsorvendo parte desta.

Os valores das concentrações finais de TFN nos testes de deslocamento miscível para os solos da classe textural argilosa variaram de 2,0 a 2,6 ppm e na arenosa 0,37 a 0,67 ppm. Notou-se nos valores de concentração da TFN deslocada, que dos primeiros frascos coletados até o término destes em todos os testes, a concentração se manteve uniformemente baixa, com pequena variação. O fato pode ser atribuído a sua elevada lipofilicidade por superfícies diversas e a formação de resíduo-ligado, resultando em forte adsorção, sinalizando, com a propriedade da molécula de ser adsorvida, em pequena fração (baixas concentrações), em fase lenta e de não equilíbrio. São frequentes em testes de sorção e mobilidade concentrações de equilíbrio diminutas das soluções de TFN (menos de 5% da concentração inicial ou próximas da sua solubilidade 0,22 ppm).

O tempo médio do deslocamento da solução de TFN nas colunas foi 36 a 42 s para a classe textural arenosa e 74 a 96 s para a argilosa. A menor sorção da TFN nos solos da classe textural arenosa em relação à argilosa, expressa por menores valores de  $K_d$ , pode ser atribuída ao fluxo mais elevado que os da classe textural argilosa durante o deslocamento miscível. Se a taxa de fluxo é alta, o tempo de residência da molécula no solo é reduzido, diminuindo o tempo de contato do soluto com a matriz do solo, o que resulta em redução da sorção sob condições de não equilíbrio. As curvas de eluição obtidas com maior taxa de fluxo são mais bem ajustadas utilizando modelos que incluem a sorção em não equilíbrio, como o Stanmod (BARIZON, 2004).

Russo et al. (2001) realizaram a simulação de aplicação de TFN em GSS para um gotejador de vazão de  $2 \text{ L h}^{-1}$ , utilizando parâmetros físicos reais de solo. Executou-se um pulso de 12 minutos a 75 ppm (30 mg de TFN), entre pulsos de água pura de 17 e 25 minutos antes e depois, respectivamente, seguido

de lâminas de 4 mm dia<sup>-1</sup> por 90 dias. Os autores concluíram que mesmo com essa pequena massa de TFN aplicada houve manutenção da concentração de 1 ppb de TFN ao redor dos gotejadores após 90 dias. A concentração da TFN com efeito herbicida deve ser de 0,5 a 2 ppm.

Os resultados das análises de Russo et al. (2001) indicaram que o movimento e dispersão da TFN no solo retardam-se consideravelmente devido à sua forte adsorção da fase sólida do solo, principalmente em solos com expressiva fração de C orgânico e textura argilosa, com alta retenção e baixa condutividade hidráulica. Por isso, os autores acrescentaram que a concentração da TFN na fase aquosa do solo é muito baixa e decresce com o tempo por causa da degradação e da sorção de não equilíbrio, podendo persistir nas proximidades dos gotejadores no solo por 90 dias, ainda que em baixa concentração e massa aplicada ( $10^{-5}$  kg m<sup>-3</sup>). As afirmações relatadas estão de acordo com os resultados de mobilidade e sorção encontrados nesse trabalho.

Os resultados dos testes de deslocamento miscível da TFN estão apresentados nos Gráficos 1 a 12, com emprego do modelo em condição de não equilíbrio, com os dados ajustados com o programa Stanmod para as condições um e dois sítios de sorção, com condições de contorno do terceiro tipo. O resumo dos parâmetros hidrodispersivos dos solos para o deslocamento miscível em colunas da TFN obtidos no aplicativo Stanmod estão descritos na Tabela 2.



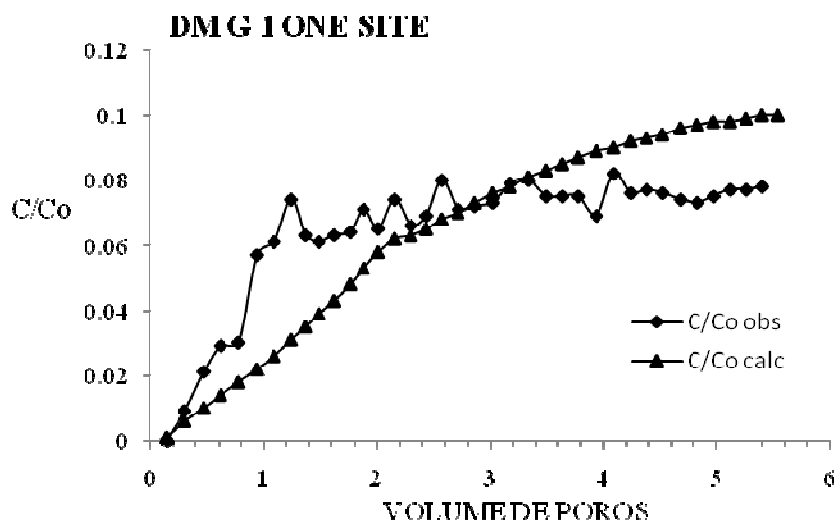


Gráfico 1 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G1) pelo Stanmod - one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

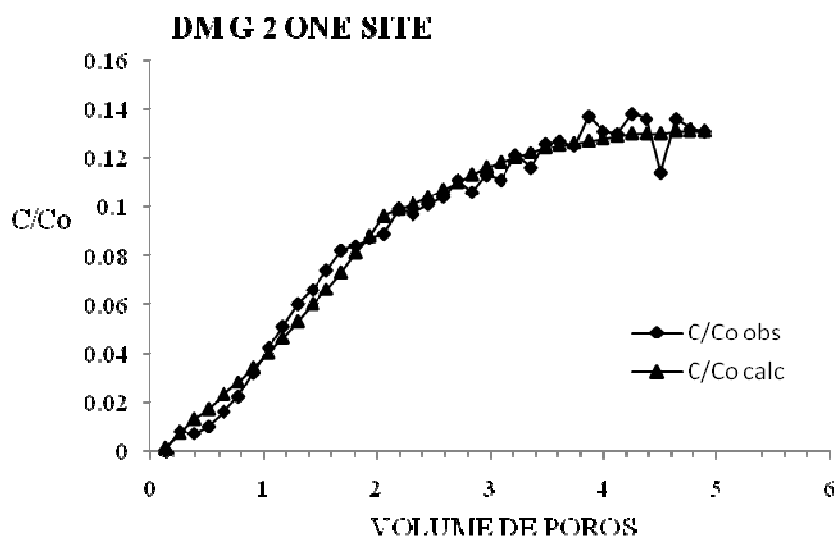


Gráfico 2 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G2) pelo Stanmod- one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

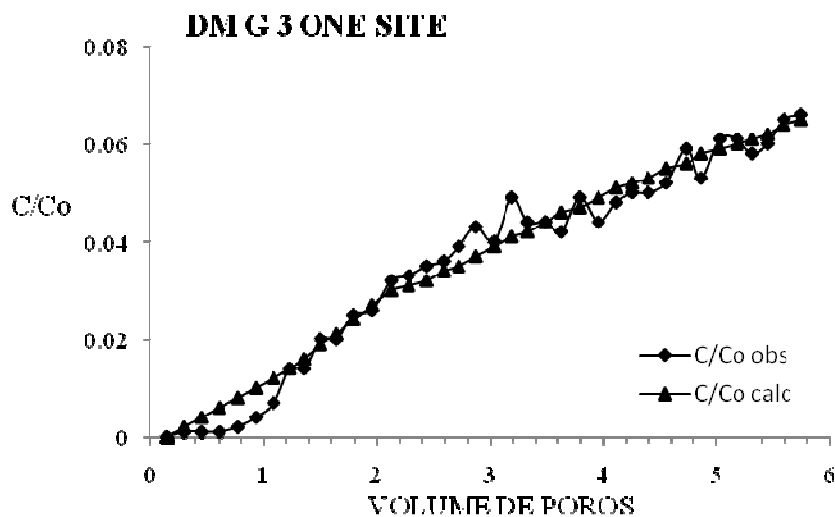


Gráfico 3 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G3) pelo Stanmod- one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

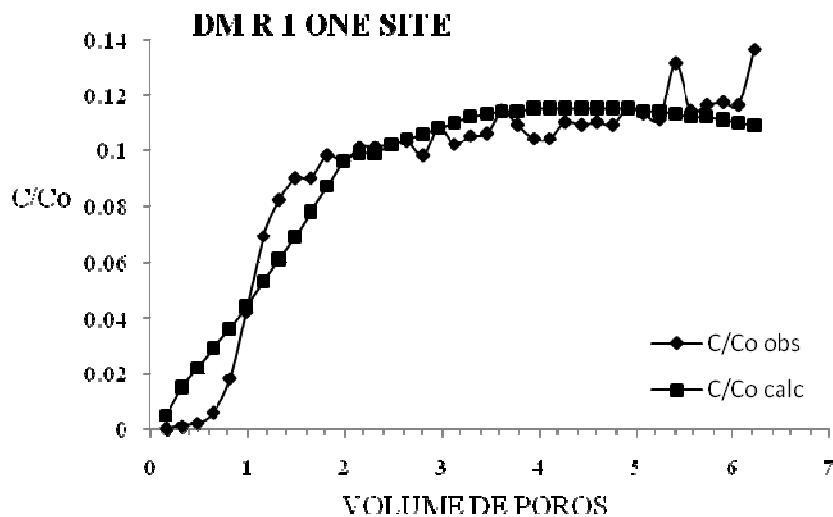


Gráfico 4 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R1) pelo Stanmod- one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

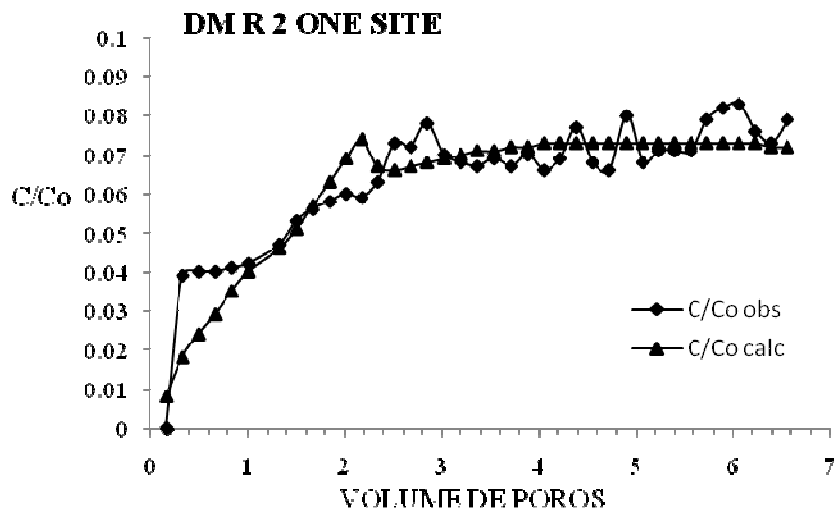


Gráfico 5 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R2) pelo Stanmod- one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

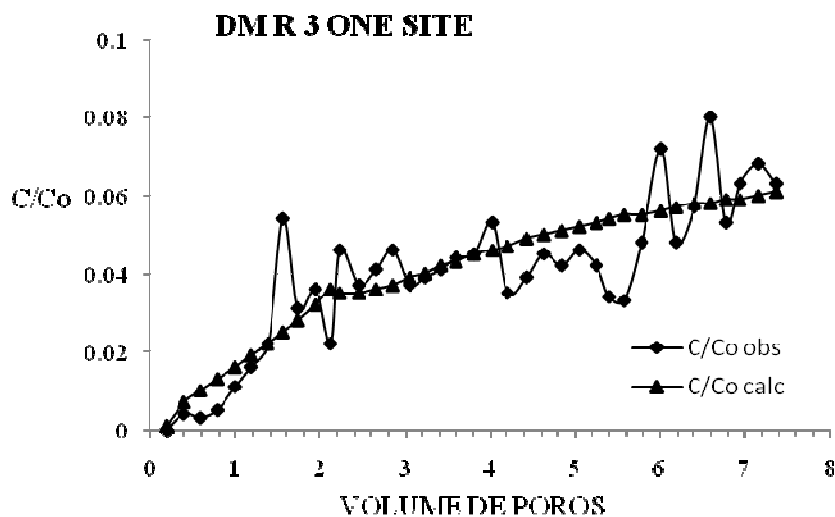


Gráfico 6 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R3) pelo Stanmod- one site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

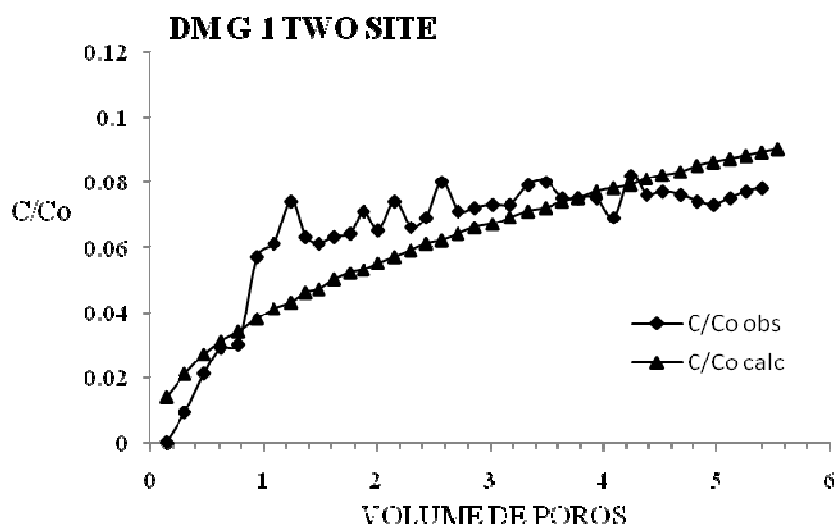


Gráfico 7 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G1) pelo Stanmod - two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

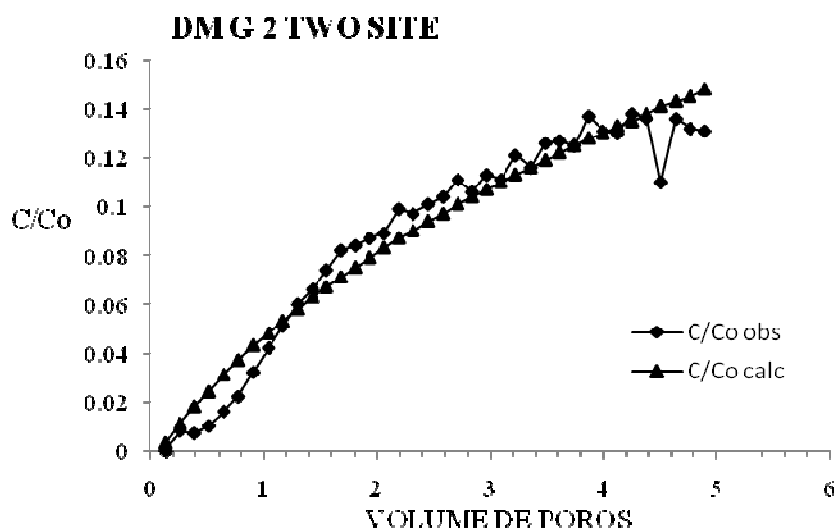


Gráfico 8 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G2) pelo Stanmod- two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

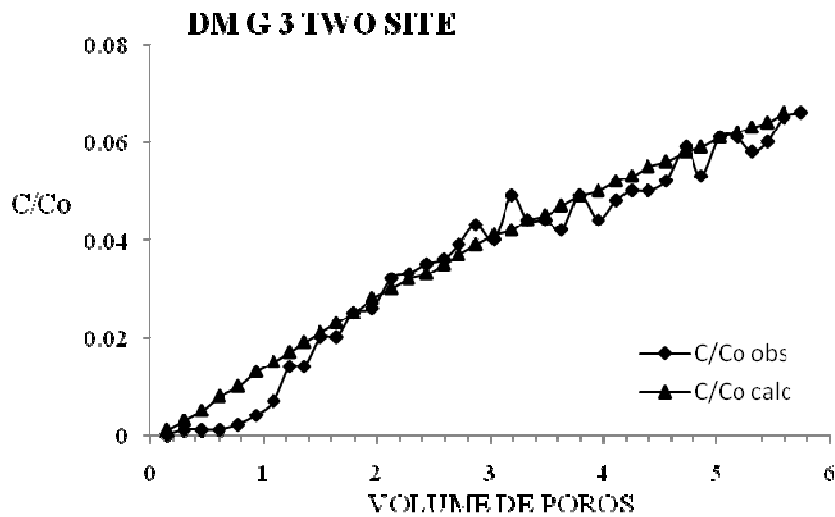


Gráfico 9 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo argiloso (G3) pelo Stanmod- two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

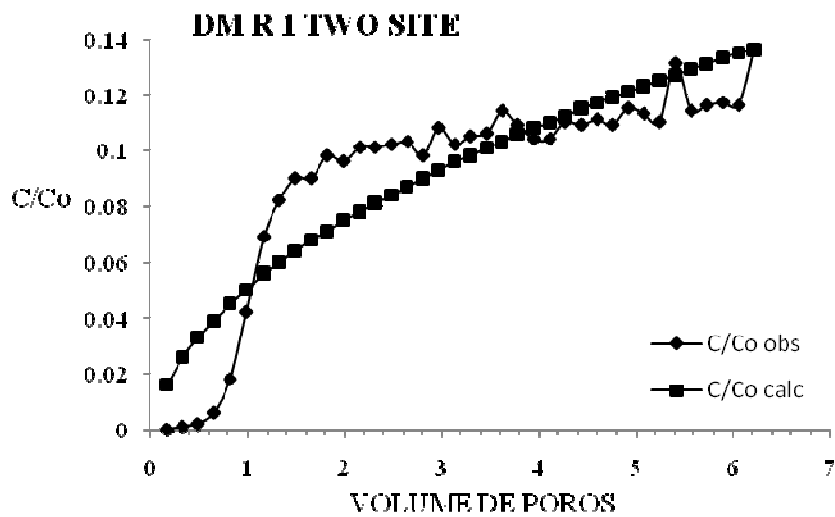


Gráfico 10 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R1) pelo Stanmod- two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

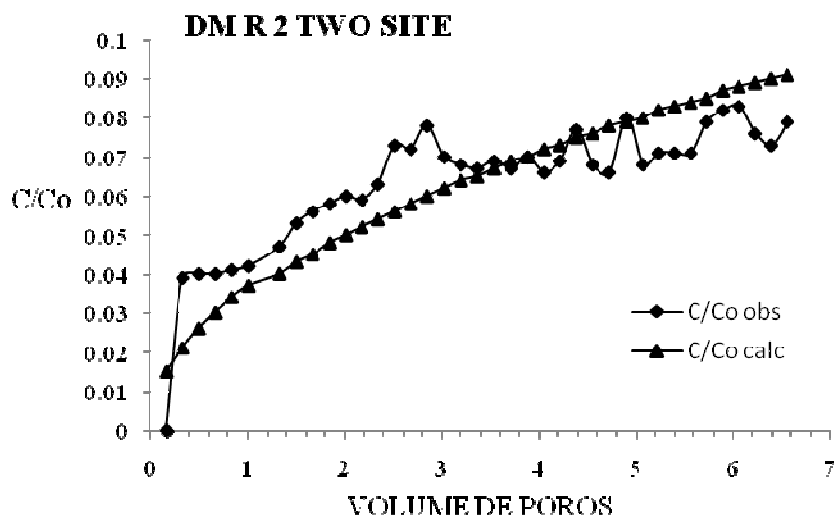


Gráfico 11 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R2) pelo Stanmod- two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

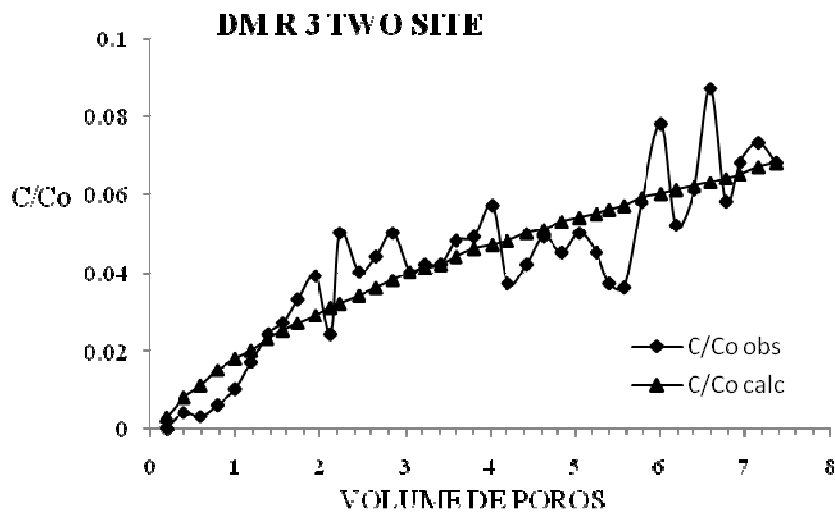


Gráfico 12 Ajuste da curva de eluição da TFN em solo arenoso (R3) pelo Stanmod- two site third type. UFLA/DEG, Lavras 2010

Tabela 2 Parâmetros hidrodispersivos dos solos para o deslocamento miscível em colunas da TFN obtidos no aplicativo Standmod para as duas classes texturais dos solos do Norte de Minas Gerais . DEG/UFLA, Lavras (MG), 2010

Textura / Parâmetros	R	D	Kd	Pe
<b>STANMOD ONE SITE THIRD TYPE</b>				
Argilosa 1	10,38	101,82	5,74	2,66
Argilosa 2	8,12	109,84	4,35	2,0
Argilosa 3	15,16	50,35	8,66	4,33
Arenosa 1	8,73	390,71	3,33	1,45
Arenosa 2	13,09	566,56	5,22	1,07
Arenosa 3	17,37	205,40	7,07	2,75
<b>STANMOD TWO SITE THIRD TYPE</b>				
Argilosa 1	0,75	2.830.000	-0,15	0,001
Argilosa 2	8,6	3.6662,79	4,65	0,06
Argilosa 3	31,76	3.964,75	18,81	0,055
Arenosa 1	3,68	5.159,01	1,16	0,11
Arenosa 2	0,43	1.271.750	-0,24	0,0005
Arenosa 3	20,57	36.672,28	8,44	0,015

Nota-se pelas curvas de eluição apresentadas nos Gráficos 1 a 12 que houve melhor ajuste à condição de sorção instantânea, em comparação com a sorção instantânea e lenta do Stanmod. Os resultados obtidos nos testes de cinética, apesar de situação diferenciada, corroboram a afirmação. Os valores de concentração relativa ( $C/C_0$ ) atingidos em estabilização nos deslocamentos de até 7,4 volumes porosos variaram entre 6 a 14%, indicando que a molécula tem elevada capacidade de adsorção e que os sítios de troca do substrato não foram suficientes para sua saturação. A sorção da trifluralina é, portanto, preferencialmente instantânea, porém, à exceção de baixas concentrações.

A metodologia do deslocamento miscível dos pesticidas em colunas de solos classifica um composto como interativo quando depois de fluir um volume poroso não se atinge 0,5 da concentração relativa ( $C/C_0$ ) do mesmo na

curva de eluição e vice-versa. A trifluralina deslocada atingiu em média nos testes valores abaixo de 4% para um volume poroso, o que a classifica como altamente interativa.

Os relatos de experimentos de comportamento de pesticidas da literatura, de modo geral, versam sobre as propriedades da molécula de trifluralina pela sua notável capacidade de adsorção aos solos e imobilidade. Os resultados dos testes de deslocamento do presente trabalho confirmam a literatura pelas curvas de eluição apresentadas, apesar de os valores de  $K_d$ ,  $D$  e  $R$  (Tabela 2) não terem sido representativos. Todavia, os valores de  $K_d$  no deslocamento miscível são diferenciados dos valores de  $K_d$  encontrados em testes de sorção, em função do tempo de reação, da densidade de fluxo e da agitação das amostras.

Os valores de  $D$  e  $K_d$  do modelo da condição de sorção instantânea e lenta da Tabela 2 foram discrepantes e claros na expressão da ausência de ajuste, apresentando até mesmo valores negativos de  $K_d$ .

O número de Péclet ( $Pe$ ) é um parâmetro adimensional utilizado para determinar qual mecanismo (convecção-dispersão ou difusão) domina o processo de transferência de solutos. Valores de  $Pe < 0,01$  indicam um transporte difusivo, entre 0,01 e 50 há domínio do fluxo difusivo e convectivo, e para valores de  $Pe > 50$  predomina o fluxo convectivo. Os valores de  $Pe$  obtidos no Stanmod para a condição de sorção instantânea (one site) da TFN situaram-se entre 1 e 4 para ambas as texturas de solos, configurando transição do fluxo difusivo para convectivo. A diferença dos valores de  $Pe$  entre as texturas não representou alteração de mecanismos de transporte. Já para a condição de sorção instantânea e lenta (two site) os valores de  $Pe$  indicam fluxo difusivo, com fortes discrepâncias de valores, o que provavelmente configura pouco ajuste do modelo à condição do transporte preferencial da TFN.



#### 4 CONCLUSÕES

Os valores encontrados de  $R$ ,  $D$  e  $K_d$  classificam a molécula trifluralina como de alta lipofilicidade, pouca mobilidade e baixo risco de contaminação, nas condições dos ensaios. A menor sorção da trifluralina nos solos da classe textural arenosa em relação à argilosa, expressa por menores valores de  $K_d$ , pode ser atribuída aos teores diferenciados de material orgânico e argila e ao fluxo mais elevado que os da classe textural argilosa durante o deslocamento miscível.

Os parâmetros de transporte de TFN obtidos sinalizam que seu movimento e disseminação no solo é retardado por forte adsorção à fase sólida. Isto foi provavelmente devido às características da molécula, aos teores de matéria orgânica e argila dos solos e à alta retenção e baixa condutividade hidráulica. Há indícios de que a adsorção da TFN possa finalizar apenas em uma fase lenta, quando sob baixas concentrações.

## REFERÊNCIAS

BARIZON, M. R. R. **Sorção e transporte de pesticidas sob condições de não equilíbrio**. 2004. 107 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2004.

BIGGAR, J. W.; NIELSEN, D. R. A some comments on molecular diffusion and hydrodynamic dispersion in porous media. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 67, p. 3636-3637, 1962.

\_\_\_\_\_. Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. **Water Resource Research**, Washington, v. 12, n. 1, p. 78-84, 1976.

BOEIRA, R. C.; SOUZA, M. D. de. **Movimento do herbicida Tebutiuram no perfil de três tipos de solo através de colunas de lixiviação**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2005. 4 p. (Comunicado Técnico, 25).

CAMERON, D. A.; KLUTE, A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. **Water Resource Research**, Washington, v. 19, p. 718-724, 1977.

CORRÊA, M. M. **Mobilidade e retenção do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em colunas de solos de regiões produtoras de batata de Minas Gerais**. 1996. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1996.

GENUTCHEN, M. T. van; WIERENGA, P. J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 1, physical and mineralogical methods**. Madison: America Society of Agronomy, 1986. p. 1025-1031. (SSSA Book Series, 5. Agronomy, 9).

GENUCHTEN, M. T. van; WIERENGA, P. J.; O'CONNOR, G. A. Mass transfer studies in sorbing porous media: III., experimental evaluation with 2,4,5-T. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, p. 278-285, 1977.

GUO, L.; WAGENET, R. J. Evaluation of alachlor degradation under transport conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, n. 3, p. 443-449, Mar. 1999.

KOOKANA, R. S.; SCHULLER, R. D.; AYLMOORE, L. A. G. Simulation of imazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions. **Journal of Contaminant Hidrology**, London, v. 14, n. 2, p. 93-115, Aug. 1993.

LIMA, D. M. **Sorção e deslocamento miscível da atrazina em amostras de latossolos**. 2004. 66 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

MACCARTHY, J. F.; ZACHARA, J. M. Subsurface transport of contaminants. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 23, n. 5, p. 496-502, 1989.

NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Miscible displacement: 3., theoretical considerations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 26, n. 3, p. 216-221, 1962.

\_\_\_\_\_. Miscible displacement in soil: I., experimental information. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 25, n. 1, p. 1-5, 1961.

NIELSEN, D. R. et al. A brief review of soil water, solute transport and regionalized variable analysis. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 54, p. 89-115, 1997. Número especial.

NKEDI-KIZZA, P. et al. On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol. **Water Resource Research**, Washington, v. 20, n. 8, p. 1123-1130, Aug. 1984.

RUSSO, D. et al. Numerical analysis of transport of trifluralin from a subsurface dripper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, n. 6, p. 1648-1658, Oct. 2001.

## APÊNDICE

### APÊNDICE 1

		CONCENTRAÇÃO TFN					
Frascos	Repetição	G1	G2	G3	R1	R2	R3
1		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2		0.226	0.157	0.035	0.003	0.331	0.023
3		0.548	0.140	0.021	0.008	0.342	0.016
4		0.742	0.203	0.030	0.021	0.338	0.032
5		0.769	0.323	0.050	0.063	0.344	0.062
6		1.45	0.451	0.142	0.146	0.354	0.095
7		1.57	0.636	0.236	0.238	0.400	0.130
8		1.90	0.851	0.432	0.284	0.447	0.320
9		2.43	1.033	0.446	0.311	0.766	0.183
10		1.55	1.208	0.644	0.309	0.494	0.217
11		1.61	1.332	0.655	0.339	0.505	0.130
12		1.62	1.479	0.805	0.331	0.499	0.274
13		1.81	1.652	0.848	0.350	0.532	0.222
14		1.67	1.692	1.012	0.347	0.621	0.245
15		1.88	1.758	1.065	0.353	0.609	0.273
16		1.69	1.798	1.136	0.356	0.658	0.222
17		1.77	1.988	1.168	0.339	0.590	0.232
18		2.03	1.957	1.256	0.373	0.575	0.244
19		1.82	2.027	1.372	0.354	0.566	0.265
20		1.83	2.087	1.290	0.363	0.582	0.269
21		1.85	2.235	1.579	0.367	0.570	0.316
22		2.01	2.130	1.427	0.393	0.594	0.206
23		2.03	2.276	1.417	0.376	0.561	0.274
24		1.92	2.228	1.361	0.360	0.586	0.267
25		1.92	2.439	1.579	0.359	0.657	0.250
26		1.93	2.332	1.412	0.378	0.577	0.274
27		1.76	2.526	1.535	0.378	0.559	0.248
28		2.08	2.551	1.588	0.384	0.676	0.205
29		1.94	2.513	1.615	0.376	0.578	0.196
30		1.96	2.762	1.666	0.395	0.604	0.525
31		1.93	2.641	1.904	0.391	0.602	0.431
32		1.89	2.607	1.707	0.382	0.604	0.284
33		1.85	2.766	1.950	0.451	0.668	0.337

## “Apendice 1, conclusão”

34	1.92	2.734	1.968	0.392	1.025	0.479
35	1.96	2.284	1.857	0.399	0.702	0.319
36	1.96	2.723	1.939	0.405	0.647	0.375
37	1.98	2.660	2.097	0.399	0.617	0.404
38	2.03	2.625	2.133	0.468	0.670	0.376

---